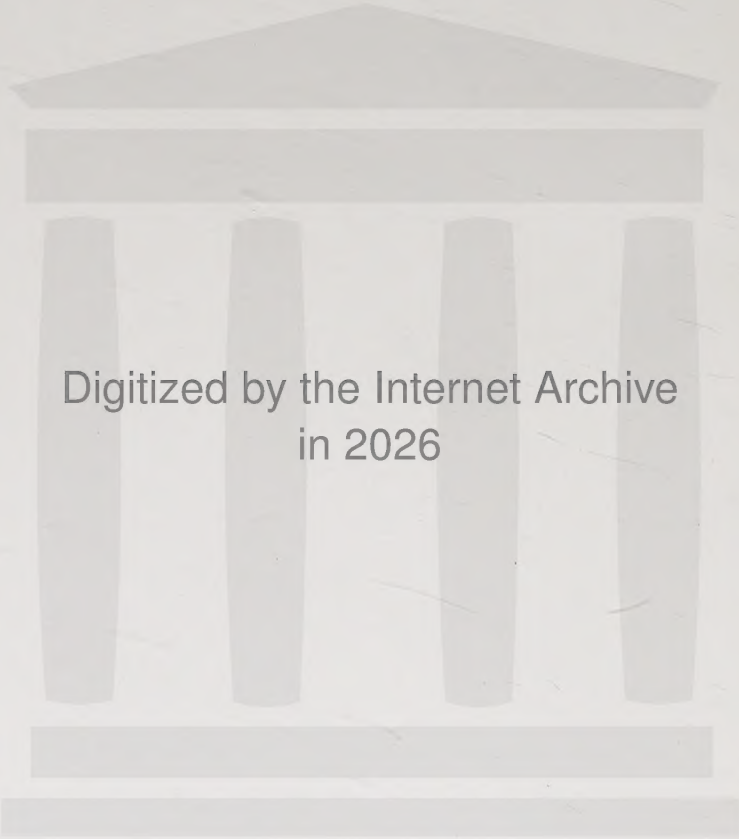


**Über Methylgermanyester anorganischer
Sauerstoffsäuren**

Ingeborg Ruidisch

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555208_0050

Über Methylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Ingeborg Ruidisch
aus
München

1961



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max Schmidt

2. Prof. Dr. -Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 7. 61

Meinen lieben Eltern und Grosseltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1960 bis Mai 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt

spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus. Sein jederzeit gebener wertvoller Rat sowie seine grosszügige Unterstützung liessen die Durchführung dieser Arbeit zu einer besonderen Freude werden.

Gleichfalls herzlich danken möchte ich

Herrn Prof. Dr. -Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg

für die mir während meiner Studienzeit bereitgestellten Institutsmittel.

Ausserdem schulde ich Dank der

Union Minière du Haut-Katanga

für das zur Durchführung der Arbeit liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellte Germanium.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Aufgabenstellung	1
B. Beschreibung der Ergebnisse	2
I. Geschichtliche Entwicklung der Chemie von Organogermanium- verbindungen	2
II. Methylgermanole	3
1. Versuche zur Darstellung von Trimethylgermanol	3
a. Hydrolyse von Trimethylfluorgerman	3
b. Hexamethyldigermoxan und Wasser	4
2. Zur Existenz von Dimethylgermandiol	5
III. Methylgermoxane	5
1. Allgemeines	5
2. Hexamethyldigermoxan	6
a. Darstellung	6
b. Eigenschaften	7
c. Reaktion mit Aluminiumchlorid	7
3. Dimethylgermoxan	8
IV. Methylgermanolate	9
1. Allgemeines	9
2. Lithium-trimethylgermanolat	10
a. Darstellung	10
b. Physikalische Eigenschaften	11
c. Chemische Eigenschaften	12
α . Lithium-trimethylgermanolat und Trimethylchlorsilan	12
β . Lithium-trimethylgermanolat und Trimethylchlor- german	13
γ . Infrarotspektren von Hexamethyldigermoxan, Hexa- methyldisiloxan und Hexamethylgermanosiloxan	13
V. Methylhalogengermane	15
1. Allgemeines	15
2. Dimethyldichlorgerman	16
a. Darstellung	16
b. Physikalische Eigenschaften	17

	Seite
c. Chemische Eigenschaften	17
3. Trimethylchlorgerman	18
a. Germaniumtetrachlorid und Methylmagnesiumjodid	18
b. Germaniumtetrachlorid und Tetramethylgerman	20
c. Dimethyldichlorgerman und Methylmagnesiumchlorid	20
d. Dimethyldichlorgerman und Lithiummethyl	21
e. Physikalische Eigenschaften	23
f. Chemische Eigenschaften	24
VI. Methylalkoxygermane	25
VII. Methylgermanylcarbonsäureester	26
VIII. Methylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren	26
1. Allgemeines	26
2. Bisher bekannte Alkylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren	27
3. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der siebten Hauptgruppe des Periodensystems	30
a. Allgemeines	30
b. Trimethylgermanylperchlorat	31
α . Darstellung aus Trimethylchlorgerman und Silberperchlorat	31
β . Physikalische Eigenschaften	32
γ . Chemische Eigenschaften	32
c. Versuch zur Darstellung von Trimethylgermanylperjodat	34
4. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der siebten Nebengruppe des Periodensystems	34
a. Allgemeines	34
b. Versuch zur Darstellung von Trimethylgermanylpermanganat	35
α . Hexamethyldigermoxan und Manganheptoxid	35
β . Trimethylchlorgerman und Silberpermanganat	36
c. Trimethylgermanylperrhenat	37
α . Trimethylchlorgerman und Silberperrhenat	37
β . Hexamethyldigermoxan und Rheniumheptoxid	38
γ . Physikalische Eigenschaften von Trimethylgermanylperrhenat	39

δ. Chemische Eigenschaften von Trimethylgermanyl-	
perrhenat	39
d. Versuch zur Darstellung von Dimethylgermanyl-bis-	
perrhenat	40
5. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren und Sauerstoff-	
säurederivaten der Elemente der sechsten Hauptgruppe des	
Periodensystems.	41
a. Methylgermanylderivate des Sauerstoffs	41
b. Methylgermanylester der Schwefelsäure	42
α. Allgemeines	42
β. bis-Trimethylgermanylsulfat	43
β ₁ . Trimethylchlorgerman und Silbersulfat	43
β ₂ . Trimethylchlorgerman und Schwefelsäure	43
β ₃ . Hexamethyldigermoxan und Schwefelsäure	44
β ₄ . Hexamethyldigermoxan und Schwefeltrioxid	45
β ₅ . Physikalische Eigenschaften	46
β ₆ . Chemische Eigenschaften	46
γ. Dimethylgermanylsulfat	47
γ ₁ . Dimethyldichlorgerman und Schwefelsäure	47
γ ₂ . Dimethyldichlorgerman und Silbersulfat	48
γ ₃ . Dimethylgermoxan und Schwefeltrioxid	49
γ ₄ . Physikalische Eigenschaften	50
γ ₅ . Chemische Eigenschaften	51
c. Methylgermanylester der Chlorsulfonsäure	51
α. Trimethylchlorgerman und Chlorsulfonsäure	51
β. Trimethylchlorgerman und Schwefeltrioxid	53
γ. Eigenschaften des Trimethylgermanylchlorsulfonats	54
d. Methylgermanylester der Selensäure	55
α. Allgemeines	55
β. bis-Trimethylgermanylselenat	56
β ₁ . Trimethylchlorgerman und Silberselenat	56
β ₂ . Hexamethyldigermoxan und Selentrioxid	56
β ₃ . Eigenschaften des bis-Trimethylgermanylselenats	57
γ. Versuch zur Darstellung von Dimethylgermanylselenat	
durch Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit	
Silberselenat	58

6. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der sechsten Nebengruppe des Periodensystems	59
a. Methylgermanylester der Chromsäure	59
α . Allgemeines	59
β . bis-Trimethylgermanylchromat	59
β_1 . Trimethylchlorgerman und Silberchromat	59
β_2 . Hexamethyldigermoxan und Chromtrioxid	60
β_3 . Eigenschaften des bis-Trimethylgermanylchromats	61
b. Methylgermanylester der Molybdänsäure	62
c. Methylgermanylester der Wolframsäure	63
7. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems	63
a. Methylgermanylester der Salpetersäure	63
α . Allgemeines	63
β . Trimethylgermanylnitrat	64
β_1 . Trimethylchlorgerman und Silbernitrat	64
β_2 . Eigenschaften des Trimethylgermanylnitrats	65
b. Methylgermanylester der Orthophosphorsäure	66
α . Allgemeines	66
β . Trimethylgermanylo-orthophosphat	67
β_1 . Trimethylchlorgerman und Silber-orthophosphat	67
β_2 . Hexamethyldigermoxan und Phosphorpentoxid	69
β_3 . Eigenschaften des tris-Trimethylgermanylo-orthophosphats	70
c. Methylgermanylester der Dichlorphosphorsäure	71
α . Allgemeines	71
β . Trimethylgermanyldichlorphosphat	71
β_1 . Spaltung von Hexamethyldigermoxan mit Phosphoroxychlorid	71
β_2 . Hexamethyldigermoxan und Pyrophosphorylchlorid	74
β_3 . Eigenschaften des Trimethylgermanyldichlorphosphats	74
d. Methylgermanylester der Arsensäure	76

	Seite
α. Allgemeines	76
β. Trimethylgermanyl-orthoarsenat	76
β ₁ . Trimethylchlorgerman und Silber-orthoarsenat . . .	77
β ₂ . Hexamethyldigermoxan und Arsenpentoxid	78
γ. Eigenschaften des Trimethylgermanyl-orthoarsenats . .	79
8. Methylgermanylester der Sauerstoffsäuren von Elementen der fünften Nebengruppe des Periodensystems	80
a. Methylgermanylester der Orthovanadinsäure	80
α. Allgemeines	80
β. Trimethylgermanyl-orthovanadat	81
β ₁ . Trimethylchlorgerman und Silber-orthovanadat . . .	81
β ₂ . Hexamethyldigermoxan und Vanadinpentoxid	82
γ. Eigenschaften des Trimethylgermanyl-orthovanadats . .	83
b. Versuch zur Darstellung von Trimethylgermanyldichloro- vanadat	84
α. Allgemeines	84
β. Hexamethyldigermoxan und Vanadinoxylchlorid	85
9. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems	87
a. Methylgermanylester der Kohlensäure	87
b. Methylgermanylderivate der Elemente Silizium, Germanium Zinn und Blei	89
10. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems	90
a. Allgemeines	90
b. Trimethylgermanyl-orthoborat	90
α. Trimethylchlorgerman und Orthoborsäure	91
β. Trimethylchlorgerman und Borsäuretriäthylester	91
γ. Hexamethyldigermoxan und Bortrioxid	92
c. Eigenschaften des Trimethylgermanyl-orthoborats	93
C. Allgemeine Betrachtungen	94
I. Gemeinsame Eigenschaften der dargestellten Methylgermanylderivate	94
II. Gedanken zum Mechanismus der beschriebenen Reaktionen	94

1. Ablauf der Reaktionen von Methylchlorgermanen mit freien Säuren oder Silbersalzen	95
2. Ablauf der Reaktionen von Methylgermoxanen mit Anhydriden von Sauerstoffsäuren	96
a. Hexamethyldigermoxan und Rheniumheptoxid	96
b. Hexamethyldigermoxan und Trioxide der Elemente der sechsten Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems . .	97
c. Hexamethyldigermoxan und Pentoxide der Elemente der fünften Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems . . .	98
α. Primärdissoziation von Hexamethyldigermoxan	98
β. Primärdissoziation des Pentoxids	99
γ. Mehrzentrenprozess	100
δ. Stellungnahme	101
d. Hexamethyldigermoxan und Bortrioxid	101
III. Vergleich der Reaktivität analoger Methylsilyl- und Methylgerma- nylverbindungen	103
1. Elektronegativitätsbetrachtungen	103
2. Vergleich der Reaktionsfähigkeit analoger Methylchlorsilane und Methylchlorgermane gegenüber Sauerstoffsäuren und Silbersalzen	105
3. Vergleich der Reaktionsfähigkeit von Hexamethyldisiloxan und Hexamethyldigermoxan gegenüber Säureanhydriden und Säurechloriden	106
D. Tabellarische Übersicht über die dargestellten Methylgermany- verbindungen und über ihre physikalischen Eigenschaften	108
E. Beschreibung der Versuche	109
1. Ausgangsmaterialien	109
a. Lösungsmittel	109
b. Germanium	109
c. Freie Säuren	109
d. Silbersalze	109
e. Säureanhydride	110
f. Säurechloride	110

	Seite
2. Hydrolyse von Trimethylfluorgerman (Versuch 1)	110
3. Hexamethyldigermoxan und Wasser (Versuch 2)	111
4. Trimethylchlorgerman und Silbercarbonat (Versuch 3) :	112
5. Hexamethyldigermoxan und Aluminiumchlorid (Versuche 4, 5) . . .	112
6. Hexamethyldigermoxan und Lithiummethyl (Versuch 6)	114
7. Lithium-trimethylgermanolat und Trimethylchlorsilan (Versuch 7)	115
8. Lithium-trimethylgermanolat und Trimethylchlorgerman (Versuch 8)	115
9. Elementares Germanium und Methylchlorid (Versuche 9-13) . . .	116
10. Germaniumtetrachlorid und Methylmagnesiumjodid (Versuch 14) . .	117
11. Germaniumtetrachlorid und Tetramethylgerman (Versuch 15) . . .	118
12. Dimethyldichlorgerman und Methylmagnesiumchlorid (Versuch 16). .	119
13. Dimethyldichlorgerman und Lithiummethyl (Versuche 17-21) . . .	120
14. Trennung von Trimethylchlorgerman und Diäthyläther (Versuche 22-24)	126
15. Umsetzungen von Methylchlorgermanen mit Silbersalzen anorganischer Sauerstoffsäuren (Versuche 25-39)	129
16. Umsetzungen von Methylgermoxanen mit Säureanhydriden (Versuche 40-49)	130
17. Umsetzungen von Methylchlorgermanen mit freien Sauerstoffsäuren (Versuche 50-53)	131
18. Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit Oxychloriden	133
a. Hexamethyldigermoxan und Phosphoroxychlorid (Versuche 54, 55)	133
b. Hexamethyldigermoxan und Pyrophosphorylchlorid (Versuch 56)	134
c. Hexamethyldigermoxan und Vanadinoxychlorid (Versuch 57) . . .	135
19. Hexamethyldigermoxan und Schwefelsäure (Versuch 58)	135
20. Trimethylchlorgerman und Schwefeltrioxid (Versuch 59)	137
F. Zusammenfassung	138
G. Literaturverzeichnis	145

A. Aufgabenstellung

Die Alkohole und die sich von ihnen ableitenden anorganischen Derivate wie Alkylester anorganischer Sauerstoffsäuren, Alkylhalogenide und Alkali-metallalkoholate sind Verbindungen, die schon seit langer Zeit in grosser Zahl bekannt und wohl untersucht sind. Bei Ersatz des in diesen Alkylverbindungen vorliegenden funktionellen Kohlenstoffatoms durch die auf den Kohlenstoff in der vierten Gruppe des Periodensystems folgenden Elemente Silizium und Germanium gelangt man zu den entsprechenden Alkylsilanolen und Alkylgermanolen bzw. zu deren anorganischen Derivaten. Während es in den vergangenen Jahren gelungen ist, zahlreiche Vertreter der Verbindungsklassen der Alkylsilanole, Alkylsilanolate, Alkylhalogensilane und der Alkylsilylester anorganischer Sauerstoffsäuren darzustellen und in Substanz zu isolieren, sind unsere Kenntnisse über Alkylgermanole und anorganische Alkylgermanylderivate noch äusserst lückenhaft. Es war der Zweck vorliegender Arbeit, durch Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften bisher unbekannter anorganischer Derivate von Methylgermanolen zur Erweiterung des Wissens über dieses Teilgebiet der Organogermaniumchemie beizutragen. Das Hauptaugenmerk sollte dabei auf die Möglichkeiten der Synthese von Methylgermanylestern anorganischer Sauerstoffsäuren gerichtet werden.

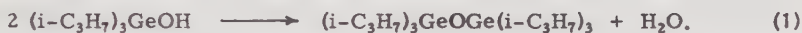
B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Geschichtliche Entwicklung der Chemie von Organogermaniumverbindungen

Germanium wurde im Jahre 1885 von Clemens WINKLER entdeckt. Die eingehende Untersuchung seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigte, dass das neue Element mit dem von D. I. MENDELEJEFF vorausgesagtem Eka-Silizium identisch war. In seinen berühmt gewordenen Arbeiten über das Periodensystem der Elemente beschränkte sich MENDELEJEFF ¹ nicht nur auf Aussagen über das noch unbekannte Metall selbst, sondern beschrieb unter anderem auch die Existenz sowie die physikalischen Eigenschaften eines Tetraäthyl-eka-siliziums. Es sollte in Analogie zu Tetraäthylstannan und Tetraäthylsilan eine farblose, flüchtige und luftbeständige Flüssigkeit sein. Die Richtigkeit dieser Vorhersage wurde durch die Eigenschaften des von C. WINKLER im Jahre 1887 dargestellten Tetraäthylgermans glänzend bestätigt ². Tetraäthylgerman war die erste bekannte Organogermaniumverbindung. Im Verlauf der folgenden vier Jahrzehnte blieben die Untersuchungen über Germanium auf wenige, rein anorganische Probleme beschränkt. Erst 1925 erfuhr die Chemie der Organogermaniumverbindungen wieder neue Impulse. 1951 belief sich die Zahl der bekannten Verbindungen auf etwa 230 ³. Parallel zu der stürmischen Entwicklung und noch nicht absehbaren Ausweitung der Chemie der Organosiliziumverbindungen ⁴ nahm während der letzten zehn Jahre auch das Interesse an den Organogermaniumverbindungen beständig zu. Eine von R. RIJKENS ⁵ verfasste Bibliographie über "Organogermanium Compounds", in welcher die bis Oktober 1960 erzielten Ergebnisse berücksichtigt werden, vermittelt ein Gesamtbild über den heutigen Stand der Chemie der Organogermaniumverbindungen. Wie dieser Bibliographie zu entnehmen ist, wurden bisher nur wenig Untersuchungen über Derivate von Methylgermanolen durchgeführt. Die Ergebnisse vorliegender Arbeit zeigen jedoch, dass die Beschäftigung mit diesen Verbindungen durchaus reizvoll und lohnend ist.

II. Methylgermanole

Methylgermanole werden seit langer Zeit als Zwischenprodukte bei der Hydrolyse von Methylgermanyloestern anorganischer und organischer Säuren postuliert ohne dass es je gelungen wäre, sie in Substanz zu isolieren. Die Schwierigkeiten bei ihrer Darstellung ergeben sich durch ihre ausgesprochene Neigung, unter intermolekularer Wasserabspaltung in die entsprechenden Methylgermoxane überzugehen. Der einzige bisher bekannte Vertreter der Verbindungsklasse der Alkylgermanole ist das Tri-*i*-propylgermanol⁶. Seine Existenz und seine hohe thermische Stabilität deuten darauf hin, dass das Ausmass dieses Kondensationsbestrebens mit steigender Zahl sowie mit zunehmender Kettenlänge und Kettenverzweigung der am Germanium gebundenen Alkylreste stark abnimmt. Tri-*i*-propylgermanol geht erst bei Temperaturen oberhalb 200°C unter intermolekularer Wasserabspaltung in Hexa-*i*-propylgermoxan über:



Die erst sehr dürftigen Kenntnisse über Alkylgermanole stehen in starkem Gegensatz zu dem umfangreichen Wissen über die Vertreter der analogen Alkylsilanole. So gelang bereits 1944 die erfolgreiche Isolierung von Trimethylsilanol, zu dessen Darstellung in der Folgezeit zahlreiche Methoden ausgearbeitet wurden⁷⁻¹². Wenige Jahre später war auch die Synthese des Dimethylsilandiols¹³ gelungen, dessen Existenz lange Zeit für unwahrscheinlich gehalten wurde. Auf Grund der weitgehenden Übereinstimmung des chemischen Verhaltens analoger Methylsilyl- und Methylgermanyloverbindungen sollte den Methylgermanolen eine den Methylsilanolen entsprechende hohe Reaktivität eigen sein. Sie sollten sich wie diese zu zahlreichen Reaktionen heranziehen lassen. In Bezug auf die Thematik dieser Arbeit schien die Darstellung der Methylgermanole besonders wünschenswert. Das Ergebnis der zu ihrer Isolierung durchgeführten Versuche war jedoch in allen Fällen negativ.

1. Versuche zur Darstellung von Trimethylgermanol

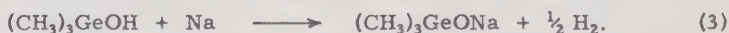
a. Hydrolyse von Trimethylfluorgerman

Die Darstellung von Trimethylgermanol wurde zunächst durch schonende Hydrolyse von Trimethylfluorgerman versucht, ein Weg, der bei der Darstellung des analogen Trimethylsilanols erfolgreich war. Da die Kondensation von Trimethylgermanol zu Hexamethyldigermoxan sowohl durch Wasserstoff-Ionen als auch durch Hydroxyl-Ionen katalysiert wird, wurden die Versuchsbedingungen so gewählt, dass während des Reaktionsablaufes grösstmögliche Neu-

tralität herrschte. Unter Anwesenheit von Phenolphthalein als Indikator wurde zu einer ätherischen Lösung von Trimethylfluorgerman die genau stöchiometrische Menge an 1n wässriger Natronlauge zugetropft. Dabei sollte es nach folgender Gleichung zur Bildung des gesuchten Trimethylgermanols kommen:



Die destillative Aufarbeitung der nach Beendigung der Umsetzung von der wässrigen Phase abgetrennten und sorgfältig getrockneten Ätherlösung führte jedoch ausschliesslich zur Isolierung von Hexamethyldigermoxan. Um auszuschliessen, dass sich das primär entstandene Trimethylgermanol erst unter dem Einfluss der zur Destillation nötigen Temperatur zu Hexamethyldigermoxan kondensiert, wurde zu einem Teil der trockenen Ätherlösung metallisches Natrium gegeben. Liegt vor der Destillation tatsächlich Trimethylgermanol vor, so sollte dieses mit Natrium unter Bildung von Natrium-Trimethylgermanolat reagieren:



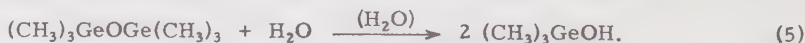
Das Ausbleiben jeglicher Wasserstoffentwicklung bewies jedoch deutlich, dass auch vor der Destillation kein Trimethylgermanol mehr vorgelegen hat. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist demnach das nach Gleichung 2 entstehende Trimethylgermanol nur als Hydrolysezwischenprodukt zu betrachten, das in der Folge von der schneller ablaufenden Kondensationsreaktion



unter Bildung von Hexamethyldigermoxan verbraucht wird. (Versuch 1)

b. Hexamethyldigermoxan und Wasser

Das aus dem vorstehend beschriebenen Versuch durch alkalische Hydrolyse von Trimethylfluorgerman erhaltene Hexamethyldigermoxan besitzt im Gegensatz zum analogen Hexamethyldisiloxan die auffallende Eigenschaft, sich im Überschuss von Wasser klar zu lösen. Führt man mit solchen wässrigen Lösungen von Hexamethyldigermoxan kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen durch, so zeigt sich deutlich, dass die Löslichkeit des Germoxans auf dessen hydrolytische Aufspaltung zu Trimethylgermanol zurückzuführen ist:



Versucht man durch Ausschütteln solcher wässrigen Lösungen mit organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol oder Cyclohexan das Trimethylgermanol zu isolieren, so gelingt dies in keinem Fall. Das einzige germaniumhaltige Reak-

tionsprodukt ist wieder Hexamethyldigermoxan (Versuch 2).

2. Zur Existenz von Dimethylgermandiol

M. P. BROWN und E. G. ROCHOW ¹⁴ untersuchten die Hydrolyse von Dimethyldichlorgerman mit wässriger Natriumhydroxydlösung. Die Autoren erhielten je nach Art der Reaktionsführung sowie der Aufarbeitung der Reaktionslösungen tetrameres, trimeres oder polymeres Dimethylgermoxan:



($x = 3, 4$ und höher als 4)

In Übereinstimmung mit dem schon erwähnten Verhalten von Hexamethyldigermoxan gegenüber Wasser konnte auch hier festgestellt werden, dass sich tetrameres Dimethylgermoxan, das Octamethylcyclotetragermoxan, wenn auch nur langsam, so doch in beträchtlichen Mengen in Wasser löst. Kryoskopische Messungen an solchen verdünnten Lösungen ergaben ein Molekulargewicht, das einer einzigen Struktureinheit des Dimethylgermoxans entsprach. Dieser Befund wurde von den Autoren so gedeutet, dass die Löslichkeit von Octamethylcyclotetragermoxan auf eine unter Bildung von Dimethylgermandiol ablaufende Hydrolysereaktion zurückzuführen sei:



Eine Isolierung dieses Dimethylgermandiols ist jedoch nicht gelungen.

III. Methylgermoxane

1. Allgemeines

Alkylgermoxane sind Organogermaniumverbindungen, in welchen die alkylrestetragenden Germaniumatome über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Sie stellen somit Analoga der in der organischen Chemie als Äther bezeichneten und der in der Organosiliziumchemie unter dem Namen Siloxane oder Silicone bekannten Verbindungen dar. Während die Silicone als anorganische Kunst- und Werkstoffe heute eine grosse technische Rolle spielen, sind die wenigen bekannten Alkylgermoxane ausschliesslich Gegenstand wissenschaftlichen Interesses.

Aus der Gruppe der Hexaalkyldigermoxane ($\text{R}_3\text{GeOGeR}_3$) sind das Hexamethyl-^{14,16}, Hexäthyl-^{17,18}, Hexa-n-propyl-¹⁹, Hexa-i-propyl-⁶ und das Hexa-n-butyldigermoxan²⁰ bekannt. Ihre Darstellung erfolgt ausnahmslos durch alkalische Hydrolyse der entsprechenden Trialkylhalogengermane. Auf das im Hinblick auf vor-

liegende Arbeit besonders interessante Hexamethyldigermoxan wird im folgenden noch näher eingegangen.

Die Dialkylgermoxane $(R_2GeO)_x$, die als Kondensationsprodukte der Dialkylgermandiole aufzufassen sind, stellen ringförmige oder kettenförmige polymere Substanzen dar. Durch alkalische Hydrolyse von Dialkyldihalogengermanen werden sie am besten zugänglich. Die Verbindungen, in welchen R den Methyl-^{14,21}, Äthyl-²²⁻²⁷, n-Propyl-²⁸ sowie den i-Propylrest⁶ symbolisiert, sind in den vergangenen Jahren dargestellt und hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht worden.

Die Hydrolyse von Monoalkyltrihalogengermanen führt zur Bildung von hochpolymeren, raumvernetzten Monoalkylgermoxanen. So stellen die beiden einzigen bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse, Monoäthylgermoxan²⁹ und Monopropylgermoxan^{30,31}, glasig durchsichtige Massen dar.

2. Hexamethyldigermoxan

a. Darstellung

Die erstmalige Darstellung von Hexamethyldigermoxan gelang uns durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silbercarbonat unter Verwendung von Benzol oder Cyclohexan als Lösungsmittel^{15,16}. Bei Zusatz katalytischer Mengen an Wasser tritt bei 50-70°C eine lebhafte Kohlendioxid-Entwicklung ein, während sich das Silbercarbonat gleichzeitig in käsiges Silberchlorid umwandelt. Mit Beendigung der Gasentwicklung ist die Lösung völlig chloridfrei. Durch fraktionierte Destillation der vom Silberchlorid befreiten organischen Lösungsmittelphase konnte das nach folgenden Gleichungen entstandene Hexamethyldigermoxan in quantitativer Ausbeute isoliert werden (Versuch 3):



M. P. BROWN und E. G. ROCHOW¹⁴ erhielten Hexamethyldigermoxan durch alkalische Hydrolyse von Trimethylbromgerman:



b. Eigenschaften

Hexamethyldigermoxan stellt eine leichtbewegliche, klare Flüssigkeit von charakteristischem, modrigem Geruch dar. Die Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von -61°C . Unter Normalbedingungen siedet das Germoxan bei $137,5^{\circ}\text{C}/735$ Torr. Dichte und Brechungsindex wurden mit folgenden Werten ermittelt: $n_{21,5} = 1,4308$ und $d_{21,5} = 1,2086$.

Die Substanz weist in allen organischen Lösungsmitteln eine hohe Löslichkeit auf. Auch in Wasser löst sich Hexamethyldigermoxan langsam auf. Es wird jedoch dabei unter Bildung des wasserlöslichen Trimethylgermanols hydrolytisch gespalten (vgl. B. II. 1. b.).

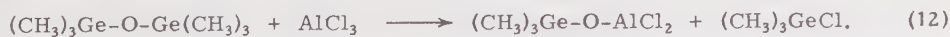
Das im Natriumchloridbereich von 3-15 μ von reinem Hexamethyldigermoxan aufgenommene Infrarotspektrum weist sehr charakteristische Bandenzüge auf und steht in vollem Einklang mit den von M. P. BROWN und E. G. ROCHOW¹⁴ aufgenommenem Spektrum (vgl. Abb. 1 Seite 14). Hexamethyldigermoxan weist eine hohe Reaktivität gegenüber Säureanhydriden und Säurechloriden auf. Unter Aufspaltung einer Germanium-Sauerstoff-Bindung kommt es zur Bildung der Trimethylgermanylester der entsprechenden Sauerstoffsäuren bzw. Halogensauerstoffsäuren. Diese Reaktionen konnten zur Darstellung zahlreicher Trimethylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren herangezogen werden.

c. Reaktion mit Aluminiumchlorid

Auf die Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1:1 wird hier eingegangen, da sie es erlaubt, Hexamethyldigermoxan auf schnellstem und einfachstem Weg in hohen Ausbeuten in Trimethylchlorgerman überzuführen.

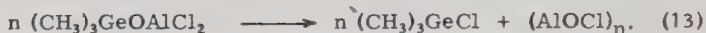
Der ursprüngliche Zweck dieser Versuche war die Darstellung von Trimethylgermanyldichloroaluminat, eine Verbindung, deren Siliziumanalogon als stabile, definierte Substanz bekannt ist¹⁴⁹.

Trimethylgermanyldichloroaluminat würde sich bilden, wenn unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid nur eine Ge-O-Bindung des Hexamethyldigermoxans aufgebrochen und nur ein Trimethylgermanyrest als Trimethylchlorgerman abgespalten würde:



Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigten jedoch deutlich, dass die Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Aluminiumchlorid auf dieser Stufe nicht haltmacht, sondern dass das im Primärschritt der Reaktion entstehende Tri-

methylgermanyldichloroaluminat selbst bei milden Bedingungen sofort unter intermolekularer Abspaltung von Trimethylchlorgerman zu polymerem, kristallinen Aluminiumoxychlorid zerfällt (Versuche 4 und 5):



Die Produkte der Reaktion sind somit Trimethylchlorgerman und Aluminiumoxychlorid. Das Chlorgerman lässt sich leicht bei 25°C am Wasserstrahlvakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernen und durch anschliessende Normaldruckdestillation bei 96,5°C/735 Torr in reinster Form erhalten.

Zieht man in Betracht, dass das zu diesen Versuchen als Ausgangskomponente herangezogene Hexamethyldigermoxan selbst aus Trimethylchlorgerman dargestellt wurde (vgl. oben), so scheint der Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Aluminiumchlorid, die wieder zu Trimethylchlorgerman zurückführt, jegliche praktische Bedeutung zu fehlen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieser Reaktionscyclus in vortrefflicher Weise zur Reinigung von unsauberen Trimethylchlorgerman-Präparaten geeignet ist.

3. Dimethylgermoxan

Noch bis vor kurzer Zeit war Dimethylgermoxan nur auf dem Wege der sauren Hydrolyse von Dimethylgermaniumsulfid zugänglich gewesen ²¹. Dimethylgermaniumsulfid seinerseits entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in 6n schwefelsaure Lösung von Dimethyldichlorgerman ²¹:

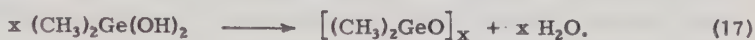


Neuerdings gelang die Darstellung von Dimethylgermoxan auf wesentlich einfacherem Wege durch Hydrolyse von Dimethyldichlorgerman mit wässriger Natriumhydroxydlösung, gefolgt von einer Extraktion mit Petroläther ¹⁴. Bei Abzug des Lösungsmittels fallen weisse Kristalle aus, die bei 92°C schmelzen und durch kryoskopische Messungen in Benzol als tetrameres Dimethylgermoxan identifiziert wurden:



Im Gegensatz zum wasserunlöslichen, analogen Octamethylcyclotetrasiloxan wird das Octamethylcyclotetragermoxan von Wasser unter Bildung von Dimethylgermandiol hydrolysiert (vgl. B. II. 2). Lässt man aus solchen wässrigen Lösungen das Wasser bei Zimmertemperatur langsam verdunsten, so bleibt fasriges,

hochpolymeres Dimethylgermoxan zurück, welches nach der folgenden Gleichung entstanden sein muss:



Hochpolymeres, fasriges Dimethylgermoxan ist in trockenen, inerten organischen Lösungsmitteln wie Benzol und Cyclohexan völlig unlöslich.

Durch Erhitzen von tetramerem oder hochpolymerem Dimethylgermoxan im Bombenrohr auf 210–220°C und durch anschliessendes Abschrecken der entstandenen Schmelze wurden unbeständige Kristalle trimeren Dimethylgermoxans erhalten:



IV. Methylgermanolate

1. Allgemeines

Alkohole und Alkylsilanole reagieren mit Alkalimetallen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Alkali-alkoholat bzw. Alkali-alkyl-silanolat:



Besteht zwischen den Vertretern der Verbindungsklasse der Alkohole, Alkylsilanole und Alkylgermanole nicht nur eine Analogie rein struktureller Art, sondern gleichen sich diese Verbindungen auch weitgehend in Bezug auf ihre chemische Reaktionsfähigkeit, so sollten sich die Alkylgermanole mit Alkalimetallen ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Alkali-alkylgermanolat umsetzen:



Da bisher nur das Tri-*i*-propylgermanol ⁶ als einziger Vertreter der Verbindungsklasse der Alkylgermanole bekannt ist, konnte die Übereinstimmung der Reaktionsfähigkeit des Hydroxylwasserstoffs nur an Hand der Reaktion von Tri-*i*-propylgermanol mit Natrium nachgewiesen werden. Wie erwartet, reagiert Tri-*i*-propylgermanol mit Natrium unter langsamer Wasserstoffentwicklung und Bildung von Natrium-tri-*i*-propylgermanolat ⁶:



Beim Vergleich der Acidität des Hydroxylwasserstoffs entsprechender Silanol-, Carbinol- und Germanolverbindungen zeigte sich deutlich, dass das Silanol sowohl gegenüber den zugehörigen Alkoholen ⁸ als auch gegenüber den entsprechen-

den Germanolen ³² die stärkere Säure ist. Demzufolge verläuft auch die Silanolatbildung wesentlich leichter und schneller als die Alkoholat- und Germanolatbildung. Dieser Tatbestand lässt sich durch die verschieden hohe Stabilisierungsmöglichkeit für das Silanolat-, Alkoholat- und Germanolat-Anion erklären. Während für das Silanolat-Anion eine maximale $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Stabilisierung angenommen werden kann, ist diese Art von Stabilisierung beim Alkoholat-Anion nicht möglich, weil der Kohlenstoff als Element der zweiten Periode des Periodensystems zu keiner Übernahme von Elektronen in d-Orbitale befähigt ist. Die $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Stabilisierung verliert aber auch beim Übergang vom Silanolat-Anion zum Germanolat-Anion bedeutend an Wirksamkeit, da das gegenüber dem Siliziumatom grössere Germaniumatom nur mehr eine geringere Überlappung der $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Orbitale zulässt.

2. Lithium-trimethylgermanolat

a. Darstellung

Im Hinblick auf die weitgehende Übereinstimmung im chemischen Verhalten analoger Trimethylsilyl- und Trimethylgermanylverbindungen sollte den Alkali-trimethylgermanolaten eine ähnliche Reaktionsfreudigkeit eigen sein, wie dies für die Alkali-trimethylsilanolate zutrifft. Ihre Darstellung erschien uns deshalb als sehr wünschenswert. Während uns die Synthese des bisher unbekannten Lithium-trimethylgermanolats gelang, blieben unsere Bemühungen um die Isolierung von Natrium-trimethylgermanolat bislang erfolglos.

Eine direkte Darstellung von Lithium-trimethylgermanolat aus Trimethylgermanol und Lithium war nicht möglich, da Trimethylgermanol bisher noch nicht in Substanz erhalten werden konnte (vgl. B. II. 1). Die Darstellung des Germanolats gelang auf dem Umwege über die Spaltung von Hexamethyldigermoxan mit Lithiummethyl. (Versuch 6)

Die Umsetzung dieser beiden Reaktionskomponenten erfolgte unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss in inerter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und unter Verwendung von Diäthyläther als Lösungsmittel. Unter Aufspaltung der Germanium-Sauerstoffbindung des Germoxans kommt es dabei zur Bildung von Lithium-trimethylgermanolat und Tetramethylgerman:



Beide Reaktionsprodukte sind in Diäthyläther löslich. Das bei 42°C siedende Tetramethylgerman geht beim Abdestillieren des als Lösungsmittel verwendeten Diäthyläthers mit diesem zusammen als Azeotrop über, während das Lithium-

trimethylgermanolat als leicht gelbstichiges Salz zurückbleibt. Die Menge an trockenem Salzurückstand entspricht einer Rohausbeute von 98 % bezogen auf eingesetztes Lithiummethyl. Das Rohprodukt kann durch Sublimation bei 1 Torr und einer Temperatur von 215–235°C gereinigt werden. Diese Sublimation ist jedoch mit erheblichen Verlusten verbunden, da sich Lithiumtrimethylgermanolat unter diesen scharfen Bedingungen zum grossen Teil in Hexamethyldigermoxan und Lithiumoxid zersetzt:



Zur Analyse der Verbindung wurde neben einer quantitativen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung die Titration des bei der Hydrolyse von Lithiumtrimethylgermanolat nach folgender Gleichung entstehenden Lithiumhydroxyds herangezogen:



Tabelle 1: Analysenwerte des Lithium-trimethylgermanolats
($(\text{CH}_3)_3\text{GeOLi}$, Molgew. 140,645.

Einwaage (mg)	Auslauf n/10 HCl (ml)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	% C gef.	% H gef.	% Li gef.
4,67	-	-	2,66	-	6,38	-
4,67	-	4,295		25,1	-	-
31,90	2,29	-		-	-	4,98
40,60	2,90	-		-	-	4,96
Theoretische Werte für ($(\text{CH}_3)_3\text{GeOLi}$:				25,62	6,40	4,93

b. Physikalische Eigenschaften

Lithium-trimethylgermanolat stellt eine weisse, kristalline Verbindung dar. Das Germanolat ist in inerten organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther unverändert und in hohem Masse löslich.

Von Wasser wird Lithium-trimethylgermanolat augenblicklich zu Hexamethyldigermoxan und Lithiumhydroxid hydrolytisch zersetzt (Gleichung 25).

Bei Normaldruck zersetzt sich die Verbindung langsam ab 100°C gemäss Gleichung 24 unter Abgabe von Hexamethyldigermoxan. Bei sehr schnellem Erhitzen auf 215–230°C unter einem Druck von 1 Torr sublimiert jedoch ein Teil unzer-

c. Chemische Eigenschaften

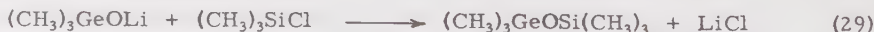
Lithium-trimethylgermanolat ist der erste in Substanz isolierte Vertreter der Verbindungsklasse der Alkalimetall-methylgermanolate. Da uns die Synthese dieser Verbindung erst nach Abschluss der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen über anorganische Derivate der Methylgermanole gelungen war, war ein eingehendes Studium der chemischen Eigenschaften der Verbindung bisher noch nicht möglich gewesen. Untersucht wurden bisher nur die Reaktionen von Lithium-trimethylgermanolat mit Trimethylchlorgerman und Trimethylchlorsilan. Das Ergebnis dieser, im folgenden näher beschriebenen Versuche zeigt jedoch schon deutlich, dass sich Lithium-trimethylgermanolat mit kovalenten Halogenverbindungen unter Bildung von ionogenem Lithiumhalogenid quantitativ umsetzt. Auf Grund dieses Verhaltens sollte Lithium-trimethylgermanolat auch besonders zur Darstellung solcher Trimethylgermanylderivate anorganischer Sauerstoffsäuren geeignet sein, die nach den üblichen Methoden nicht zugänglich werden. Es sollte zum Beispiel möglich sein, durch Umsetzung von Lithium-trimethylgermanolat mit Phosgen zum bis-Trimethyl-germanyldicarbonat zu gelangen, eine Verbindung, deren Darstellung weder durch Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silbercarbonat (vgl. B. VIII. 9. a.), noch durch Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Kohlendioxid (vgl. B. VIII. 9. a) gelungen war:



Ganz allgemein sollte zu erwarten sein, dass sich Lithium-trimethylgermanolat mit Säurehalogeniden anorganischer Sauerstoffsäuren und "organischer" Carbonsäuren unter Abscheidung von Lithiumhalogenid zu den Trimethylgermanyldestern der jeweilig entsprechenden Säure umsetzt.

α. Lithium-trimethylgermanolat und Trimethylchlorsilan

Lithium-trimethylgermanolat reagiert mit äquimolaren Mengen an Trimethylchlorsilan quantitativ unter Bildung von Hexamethylgermanosiloxan und Lithiumchlorid (Versuch 7):



Die erstmalige Darstellung dieses Hexamethylgermanosiloxans gelang H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT ³³ auf analogem Wege durch Umsetzung von Lithium-trimethylsilanolat mit Trimethylchlorgerman:



Die Autoren beschränkten sich nicht nur auf genaue Angaben der physikalischen Daten der Verbindung, sondern nahmen auch eine eingehende Untersuchung des Infrarotspektrums vor. Der einfachste Weg zur Charakterisierung unseres Reaktionsproduktes bestand somit in einem Vergleich der Wellenzahlen der Hauptbanden der Infrarotspektren. Die völlige Übereinstimmung war der Beweis für Identität und Reinheit der Verbindung (Abbildung 3).

β. Lithium-trimethylgermanolat und Trimethylchlorgerman

Die Reaktion von Lithium-trimethylgermanolat mit Trimethylchlorgerman führt in analoger Weise in quantitativer Ausbeute zu Hexamethyldigermoxan und Lithiumchlorid (Versuch 8):



γ. Infrarotspektren von Hexamethyldigermoxan Hexamethyldisiloxan und Hexamethylgermanosiloxan

Beim Übergang vom symmetrisch gebauten Hexamethyldigermoxan und Hexamethyldisiloxan zum unsymmetrischen Hexamethylgermanosiloxan ergeben sich im Infrarotspektrum der drei Substanzen interessante und charakteristische Bandenverschiebungen (Abbildung 1-3). So verschiebt sich beim Übergang vom Siloxan zum Germanosiloxan die Si-O-Schwingung nach längeren Wellen von 9,43 μ nach 10,1 μ. Ein weiterer deutlicher Unterschied zeigt sich im Wellenlängenbereich von 11 μ bis 13 μ. Der sehr breiten Germoxanbande, die sich bei stärkerer Auflösung in drei einzelne Banden aufteilt, steht im Germanosiloxan- bzw. Siloxanspektrum eine vergleichsweise schmale Bande mit Schulter bei 11,9-12,2 μ bzw. 11,8-12,1 μ gegenüber. Diese Unterschiede sind wohl auf den Verlust an Symmetrie beim Übergang vom symmetrischen Germoxan >Ge-O-Ge< und Siloxan >Si-O-Si< zum unsymmetrischen Germanosiloxan >Ge-O-Si< zurückzuführen.

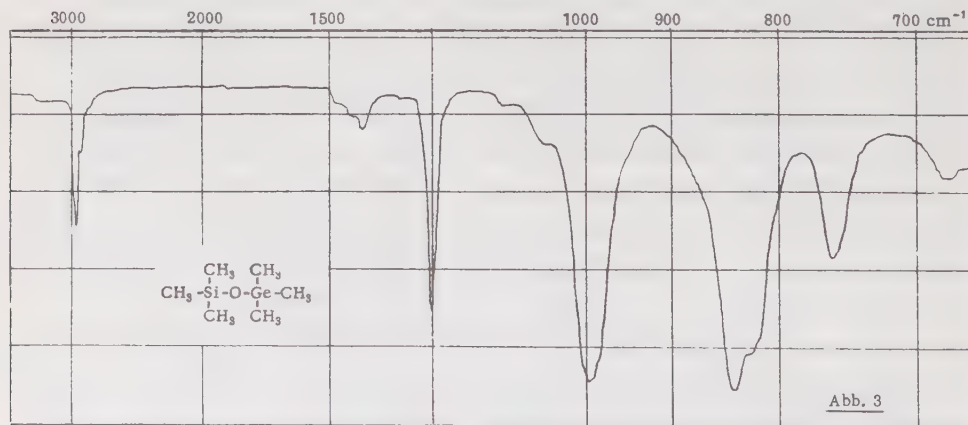
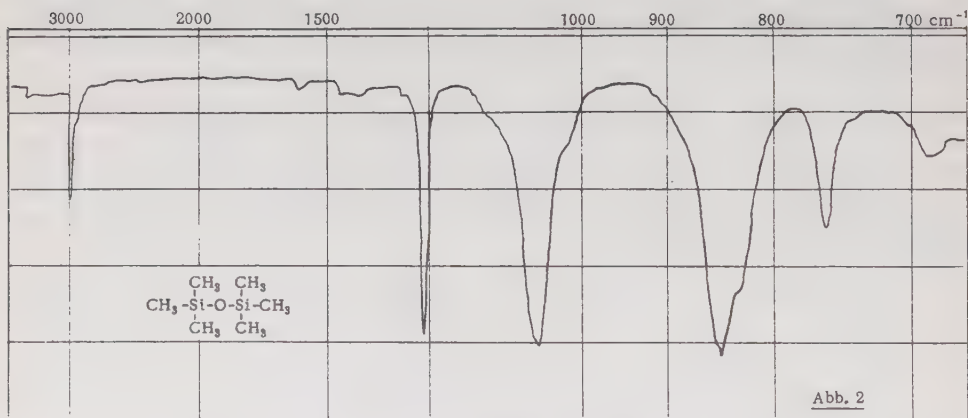
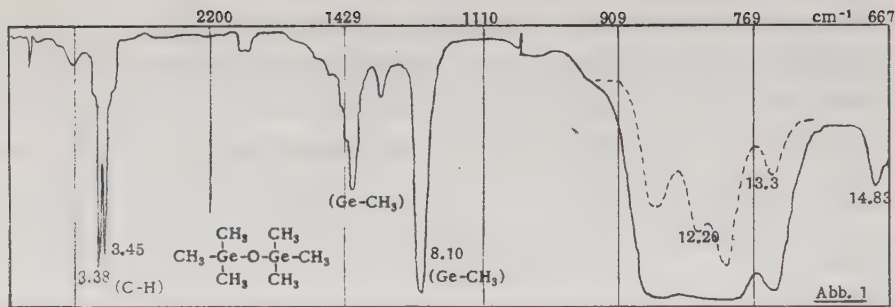


Abb. 1 Infrarotspektrum von Hexamethyldigermoxan

Abb. 2 Infrarotspektrum von Hexamethyldisiloxan

Abb. 3 Infrarotspektrum von Hexamethylgermanosiloxan

V. Methylhalogengermane

1. Allgemeines

Die Vertreter der Verbindungsklasse der Alkylhalogengermane, die als Halogenwasserstoffsäureester der Alkylgermanole aufgefasst werden können,



(R= Alkyl; X= F, Cl, Br und J; n= 1, 2, 3)

lassen sich in drei Gruppen einteilen; in die Gruppe der Monoalkyltrihalogengermane $RGeX_3$, in die Gruppe der Dialkyldihalogengermane R_2GeX_2 und in die Gruppe der Trialkylmonohalogengermane R_3GeX .

Das erste bekannte Trialkylhalogengerman, Trimethylbromgerman, wurde von L. M. DENNIS und W. I. PATNODE ³⁴ durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Tetramethylgerman unter Ausnutzung der katalytischen Wirkung von Aluminiumbromid dargestellt. Wie Untersuchungen von B. M. GLADSHTEIN, V. V. RODE und L. Z. SOBOROVSKII zeigten, ist von den Halogenwasserstoffen Fluorwasserstoff für diese Art von Reaktion am besten geeignet ³⁵. Selbst bei Anwendung eines Überschusses an Fluorwasserstoff wird immer nur eine einzige Alkylgruppe des Tetraalkylgermans spezifisch abgespalten.

Auch durch Einwirkung von Jod und Brom auf Tetraalkylgerman können Trialkylhalogengermane dargestellt werden ^{17, 18, 20, 22, 28, 36-38}; dabei entstehen jedoch höher halogenierte Verbindungen als Nebenprodukte.

Die Reaktion von Germaniumtetrachlorid mit Grignardreagenz im Molverhältnis 1:3 führt nur dann zu guten Ausbeuten an Trialkylhalogengerman, wenn sterische Effekte eine Bildung von Tetraalkylgerman verhindern ^{6, 15, 16, 39, 40}.

Die Darstellung von Di- und Monoalkylhalogengermanen erfolgte meist auf dem Wege der "Direkten Synthese", d. h. durch Reaktion von Alkylhalogeniden mit metallischem Germanium unter Zusatz von Kupfer als Katalysator ^{15, 16, 41-45}.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Mono- und Dialkylhalogengermanen beruht auf der Eliminierung von Alkylgruppen durch Einwirkung von Brom oder Jod auf Verbindungen des Typs R_4Ge , R_3GeX und R_2GeX_2 ^{22, 28, 37, 38}.

Die Alkylhalogengermane können leicht ineinander übergeführt werden, indem man sie zunächst zu den entsprechenden Alkylgermoxanen hydrolysiert und diese dann mit dem jeweiligen Halogenwasserstoff umsetzt ^{17, 18, 20, 28, 29}.

Die Vertreter der Verbindungsklasse der Methylhalogengermane sind fast ausnahmslos bekannt. So gelang die Darstellung von Trimethylgermanyl-fluorid ^{35, 44}, -chlorid ^{15, 16, 39, 44}, -bromid ^{34, 44} und -jodid ^{46, 47}, von Dimethylgermanyl-di-fluorid ⁴⁴, -dibromid ^{41, 44} und -dichlorid ^{41, 44, 45, 48} sowie die Darstellung von

Monomethylgermanyl-trichlorid ^{41,44,45}, -tribromid ^{41,44} und -trijodid ⁴⁹.

Da zur Synthese der Grosszahl der in vorliegender Arbeit beschriebenen Methylgermanylderivate Trimethylchlorgerman oder Dimethyldichlorgerman als reaktionsfähige Ausgangsverbindung verwendet wurde, soll auf Darstellung und Eigenschaften dieser beiden Methylchlorgermane im folgenden näher eingegangen werden.

2. Dimethyldichlorgerman

a. Darstellung

Dimethyldichlorgerman wird durch das von E. G. ROCHOW entwickelte "Direkte Verfahren" ^{41,44,45} in guten Ausbeuten zugänglich. In Übereinstimmung mit der von E. G. ROCHOW gemachten Aussage konnte bei der im folgenden kurz beschriebenen Synthese neben Dimethyldichlorgerman nur noch die Bildung von Monomethyltrichlorgerman, jedoch nicht die Bildung von Trimethylchlorgerman oder Tetramethylgerman beobachtet werden (Versuche 9-13).

Der Name "Direktes Verfahren" bezeichnet die nach einem Radikalmechanismus ablaufenden Reaktionen von Aryl- und Alkylhalogeniden mit metallischem Germanium. Hierbei kommt es vornehmlich zur Bildung der symmetrisch gebauten Diaryl- und Dialkylhalogengermane, im Falle der Anwendung von Methylchlorid somit zur Bildung von Dimethyldichlorgerman:



Der Verlauf der Reaktion zwischen Methylchlorid und Germanium ist von drei Faktoren abhängig: vom Verteilungsgrad des Metalls, von der Art und Menge des zugesetzten Katalysators und von der Reaktionstemperatur.

Reaktionsfreudigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit nehmen mit zunehmendem Verteilungsgrad des Metalls stark zu.

Die Beigabe eines Katalysators in Form von feinstem Kupferpulver bewirkt neben einer merklichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Herabsetzung der Starttemperatur der Reaktion zwischen Germanium und Methylchlorid von 460 auf 320°C. Diese Erniedrigung der Reaktionstemperatur hat eine Erhöhung der Lebensdauer der als Zwischenprodukte auftretenden Methylradikale und damit eine Abnahme der durch Radikaldimerisierung verursachten Bildung von Monomethyltrichlorgerman zur Folge:



So wird verständlich, dass der Katalysatorzusatz eine Verschiebung der prozentualen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zugunsten des kohlenstoffreicheren, symmetrisch gebauten Dimethyldichlorgermans bewirkt.

b. Physikalische Eigenschaften

Dimethyldichlorgerman stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die unter strengem Feuchtigkeitsausschluss unbegrenzt haltbar ist.

In protoneninaktiven Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan, Methylenchlorid und Diäthyläther ist die Verbindung unverändert löslich. Sie siedet bei 119°C/735 Torr unzersetzt und besitzt einen Schmelzpunkt von -22°C.

Zur Analyse des Dimethyldichlorgermans wurde die Titration der bei der Hydrolyse der Verbindung quantitativ entstehenden Salzsäure herangezogen (vgl. B. II. 2; B. III. 3):



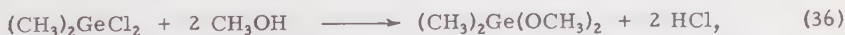
Tabelle 2: Analysenwerte für Dimethyldichlorgerman

$(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$; Molgew. 173,564

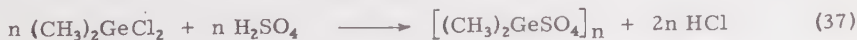
Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	n/10 AgNO ₃ (ml)	% Cl _{gef.}	% Cl _{ber.}
115,0	13,39	-	41,28	40,85
187,2	-	21,62	40,95	40,85
122,7	14,09	-	40,72	40,85
163,1	-	18,75	40,76	40,85
123,2	-	14,31	41,18	40,85

c. Chemische Eigenschaften

Dimethyldichlorgerman reagiert mit protonenaktiven Substanzen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Als Beispiele für diese Reaktionsweise seien erwähnt die Bildung von Dimethyldimethoxygerman bei der Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Methanol:



die Bildung von Dimethylgermanylnsulfat bei der Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit 100proz. Schwefelsäure (vgl. Seite 47):



sowie die Bildung von Dimethylgermoxan bei der Hydrolyse von Dimethyldichlorgerman.

Dimethyldichlorgerman reagiert mit in inerten organischen Lösungsmitteln suspendierten Silbersalzen nur in wenigen Ausnahmefällen unter Abscheidung von Silberchlorid und Bildung des Dimethylgermanyesters der dem Silber-salz zugrunde liegenden Säure. Auf diesem Wege gelang uns nur die Darstellung von Dimethylgermanylsulfat (vgl. Seite 48):



3. Trimethylchlorgerman

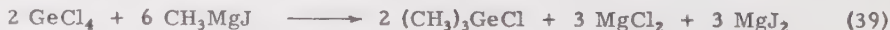
Als Grundlage für unsere Untersuchungen über Derivate des Trimethylgermanols war die Ausarbeitung eines präparativ brauchbaren Verfahrens zur Darstellung von reinem Trimethylchlorgerman notwendig gewesen. Die Synthese der Verbindung wurde nach vier verschiedenen Methoden versucht:

- a. durch Umsetzung von Germaniumtetrachlorid mit Methylmagnesiumjodid,
- b. durch intermolekulare Umlagerung von Germaniumtetrachlorid mit Tetramethylgerman,
- c. durch Methylierung von Dimethyldichlorgerman mit Methylmagnesiumchlorid sowie
- d. durch Einwirkung von Lithiummethyl auf Dimethyldichlorgerman.

Die Reaktion von Dimethyldichlorgerman mit Methylmagnesiumchlorid ist eine Nacharbeitung des von E. G. ROCHOW beschriebenen, ersten Versuchs zur Darstellung von Trimethylchlorgerman ³⁹. Es soll an dieser Stelle gleich vorweggenommen werden, dass allein die Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Lithiummethyl zu befriedigenden Ergebnissen führte.

a. Germaniumtetrachlorid und Methylmagnesiumjodid

Die Reaktion von Germaniumtetrachlorid mit Methylmagnesiumjodid sollte bei Einsatz der beiden Ausgangskomponenten im Molverhältnis 1:3 zur Bildung von Trimethylchlorgerman führen (Versuch 14):



Wie bei allen Methylierungsreaktionen des Germaniumtetrachlorids, deren Ziel die Gewinnung eines teilsubstituierten Methylhalogengermans ist, wurde darauf geachtet, dass während der unter Wasserausschluss und in Diäthyläther durchgeführten Umsetzung das methylierende Agens stets im Unterschuss vorlag. Dies

erforderte, dass die ätherische Methylmagnesiumjodid-Lösung zur ätherischen Lösung des Germaniumtetrachlorids zutropft wurde. Umgekehrtes Vorgehen würde die Bildung von Germaniumtetramethyl stark begünstigen. Das während der schwach exothermen Reaktion ausfallende, äusserst voluminöse Magnesiumhalogenid macht zur Flüssighaltung des Reaktionsgemisches grosse Äthermengen nötig. Das nach dem Abfiltrieren des Salzniederschlags und nach Abzug des Lösungsmittels verbleibende, höher als Äther siedende Flüssigkeitsprodukt wurde destillativ aufgearbeitet. Die in einem Temperaturbereich von 80-145°C übergehende klare, gelbe Flüssigkeit war sowohl stark chlor- als auch stark jodhaltig und liess sich durch wiederholte Destillation nicht mehr in weitere Fraktionen aufteilen. Ein orientierendes Gaschromatogramm liess deutlich das Vorliegen von 7 bis 8 verschiedenen Substanzen erkennen. Das als Rückstand verbliebene hochviskose Öl zersetzte sich bei der Vakuumdestillation unter Abscheidung von Jod zu einem nicht mehr destillierbaren Polymeren.

Die Entstehung dieses komplexen Gemisches an Reaktionsprodukten ist so zu erklären, dass beim Zutropfen der Methylmagnesiumjodid-Lösung ein Teil des Germaniumtetrachlorids über die Stufe des Trimethylchlorgermans hinaus unter Bildung von Tetramethylgerman reagiert hat. Dies bedingt jedoch einen erhöhten Verbrauch an Methylierungsmittel und hat zur Folge, dass ein entsprechender Anteil an Germaniumtetrachlorid nur bis zur Stufe des Mono- bzw. Dimethylchlorgermans alkyliert wird.

Die Skale der möglichen Reaktionsprodukte erfährt erneut eine Erweiterung, wenn das im Germaniumtetrahalogenid gebundene Halogen von dem des Methylmagnesiumhalogenids verschieden ist. Dies trifft auf den eben beschriebenen Versuch zu, in welchem neben Chlor auch Jod vorlag. Es findet dann nicht nur verschieden starke Substitution des im Germaniumtetrachlorid gebundenen Chlors durch Methylgruppen statt, sondern das Chlor wird gleichzeitig auch noch teilweise gegen Jod ausgetauscht. Neben Trimethylchlorgerman entstehen demnach Mono- und Dimethylchlorgerman, die reinen Methyljodgermane, gemischte Methyljodchlorgermane und Tetramethylgerman.

Das entstehende Tetramethylgerman ($Kp_{760} = 42^{\circ}C$) bildet mit Diäthyläther ein Azeotrop und ist von diesem prinzipiell durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu trennen⁵⁰. Da aber das Ausfallen des Magnesiumhalogenid-Niederschlags in der erwähnten voluminösen Form die Zugabe grosser Äthermengen nötig machte, wurde die Isolierung des gebildeten Tetramethylgermans durch die ungünstigen Volumenverhältnisse verhindert.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Methode der Methylierung von Germaniumtetrachlorid mit Methylmagnesiumjodid wegen der vielen Möglichkeiten

zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte zur Darstellung von Trimethylchlorgerman weitgehend ungeeignet ist, wenngleich bei der Durchführung des Versuches in grösserem Masstab geringe Mengen an Trimethylchlorgerman zu isolieren sind.

b. Germaniumtetrachlorid und Tetramethylgerman

Ein kurzer Blick auf analoge Umlagerungsreaktionen in der Chemie der Organozinn- und Organosiliziumverbindungen lässt erkennen, dass Konproportionierungsreaktionen von Tetraalkyl- oder Tetraarylstannanen mit Zinntetrahalogeniden schon seit langer Zeit mit Erfolg durchgeführt werden^{51 52}, während ein Austausch von organischen Resten bei den entsprechenden Siliziumverbindungen nur noch unter äusserst drastischen Bedingungen zu erreichen ist⁴.

Die Organogermaniumverbindungen nehmen eine gewisse Mittelstellung ein. So lassen sich Germaniumtetraphenyl und Germaniumtetrachlorid im Bombenrohr bei 290°C konproportionieren⁵³, die Umlagerung von Germaniumtetrabromid mit Tetraäthylgerman gelingt dagegen nicht¹⁷.

In gleicher Weise scheiterte der von uns durchgeführte Versuch, durch intermolekulare Umlagerung von Germaniumtetrachlorid mit Tetramethylgerman eine präparativ günstige Darstellungsmethode für Trimethylchlorgerman zu erhalten (Versuch 15).



Selbst nach 24stündigem Erhitzen der beiden Substanzen im Bombenrohr bei 100°C war keine Reaktion zu erkennen.

Es lässt sich somit feststellen, dass die Beweglichkeit von an Silizium, Germanium und Zinn gebundenen organischen Resten deutlich abgestuft ist. Vergleicht man analoge Verbindungen, so nimmt die Tendenz zur Konproportionierung einerseits beim Übergang vom Silizium über das Germanium zum Zinn und andererseits beim Ersatz der Alkylreste durch die leichter beweglichen Arylreste deutlich zu.

c. Dimethyldichlorgerman und Methylmagnesiumchlorid

Dimethyldichlorgerman stellt im Vergleich zu Germaniumtetrachlorid eine für die Darstellung von Trimethylchlorgerman wesentlich günstigere Ausgangssubstanz dar. Da einmal an Germanium gebundene Methylgruppen unter der Einwirkung von Grignardreagenzien nicht mehr rückläufig ausgetauscht werden und andererseits bei Anwendung von Methylmagnesiumchlorid als Methylierungs-

mittel ein Halogenaustausch ausgeschlossen ist, kann sich neben dem gewünschten Trimethylchlorgerman nur noch das durch Ersatz des letzten an Germanium gebundenen Chlors durch eine Methylgruppe entstehende Tetramethylgerman als Nebenprodukt bilden.

Die Reaktion von Dimethyldichlorgerman mit Methylmagnesiumchlorid wurde erstmals von E. G. ROCHOW ³⁹ zur Darstellung von Trimethylchlorgerman herangezogen. Es gelang, die Verbindung dabei in Ausbeuten von 25 % zu isolieren. Die Nacharbeit dieser Vorschrift führte jedoch sowohl in Bezug auf die Ausbeute als auch in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindung zu abweichenden Ergebnissen.

Die Umsetzung selbst wurde unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss und Verwendung von Diäthyläther als Lösungsmittel bei 0°C ausgeführt (Versuch 16). Entsprechend folgender Gleichung fiel während der Reaktion beständig sehr voluminöses Magnesiumchlorid aus:



Die destillative Aufarbeitung der nach dem Abfiltrieren vom Magnesiumchloridniederschlag erhaltenen braunen ätherischen Lösung führte zu zwei Fraktionen. Die erste Fraktion, die bei 96–98°C/735 übergang, erwies sich auf Grund der Ergebnisse quantitativer Chloranalysen als bis zu 3 % verunreinigtes Trimethylchlorgerman. Die bei 119°C/735 siedende zweite Fraktion bestand aus nicht umgesetztem Dimethyldichlorgerman. Die Ausbeute an Trimethylchlorgerman betrug 15 %. Die Menge an ausgefallenem Magnesiumchlorid entsprach jedoch einem quantitativen Verbrauch des Methylierungsmittels. Für den Fehlbetrag zwischen der als Ausgangssubstanz eingesetzten Menge an Dimethyldichlorgerman und der Menge an aus der Reaktion zurückgewonnenem Dimethyldichlorgerman und Trimethylchlorgerman ist sowohl die Bildung von Tetramethylgerman als auch die adsorbtive Zurückhaltung von Methylchlorgerman durch das äusserst voluminös ausfallende Magnesiumchlorid verantwortlich zu machen.

d. Dimethyldichlorgerman und Lithiummethyl

Aryl- und Alkyl lithiumverbindungen wurden bisher nur in beschränktem Masse zum Aufbau von Germanium-Kohlenstoffbindungen herangezogen ^{54, 55}. In allen Fällen ihrer Anwendung zeigte sich jedoch deutlich, dass sie im Vergleich zu den Grignardreagenzien stärker und spezifischer wirksam sind. Die Darstellung von Lithiummethyl ^{16, 56, 57} erfolgte durch Umsetzung von elementarem Lithium mit gasförmigem Methylchlorid in ätherischer Lösung.

Die Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Lithiummethyl wurde unter sorgfältigem Wasserausschluss, in inerter Stickstoffatmosphäre und bei 0°C ausgeführt (Versuche 17-21). Unter Abscheidung von Lithiumchlorid kommt es zur Bildung des gewünschten Trimethylchlorgermans:



Das ausfallende Lithiumchlorid ist von feinkörniger, kristalliner Struktur, so dass zur Flüssighaltung des Reaktionsgemisches weit geringere Mengen Diäthyläther ausreichen, als dies bei den vorstehend beschriebenen Grignardreaktionen der Fall ist. Zur destillativen Trennung der nach Abfiltrieren des Salzniederschlags und Abzug des Lösungsmittels verbleibenden Flüssigkeitsanteile wurde eine Drehbandkolonne herangezogen, die es gestattete, die vorliegenden kleinen Substanzmengen mit höchster Schärfe zu trennen. Die bei 96,5-97°C und unter einem Druck von 735 Torr siedende erste Fraktion wies einen Chlorgehalt auf, der sich um 6 % von dem für Trimethylchlorgerman berechneten Chlorwert unterschied. Da die gefundenen Chlorwerte immer um den genannten Betrag zu tief lagen, war eine Verunreinigung durch das prozentual mehr Chlor enthaltende Dimethyldichlorgerman ausgeschlossen. Gaschromatographische Untersuchungen ergaben eindeutig, dass die Verunreinigung durch den als Lösungsmittel verwendeten Diäthyläther verursacht wurde. Durch weitere zweimalige Fraktionierung liess sich der Fehler auf 3 % herabsetzen (Versuch 22). Eine dritte fraktionierte Destillation zeitigte keinen weiteren Reinigungseffekt mehr. Das Scheitern einer völligen Abtrennung des Diäthyläthers vom Trimethylchlorgerman durch Destillation wies auf das Vorliegen eines Azeotrops hin. Der Versuch, den Äther auf chemischem Wege durch Aluminiumchlorid abzutrennen, verlief erfolgreich und führte zu analysenreinem Trimethylchlorgerman (Versuch 23). Die präparative gaschromatographische Trennung des Azeotrops führte ebenfalls zu reinstem Trimethylchlorgerman, dessen physikalische Daten in vollem Einklang mit den Werten des durch Aluminiumchlorid gereinigten Produktes standen (Versuch 24).

Tabelle 3: Analysenwerte für Trimethylchlorgerman
(CH₃)₃GeCl; Molgew. = 153, 162

Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	n/10 AgNO ₃ (ml)	% Cl _{gef.}	% Cl _{ber.}
97,8	6,35	-	23,03	23,16
158,3	10,29	-	23,05	23,16
127,5	-	8,29	23,10	23,16
135,8	-	8,83	23,02	23,16

e. Physikalische Eigenschaften

Das nach den beiden letztgenannten Methoden c und d erstmals rein dargestellte Trimethylchlorgerman ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die unter Feuchtigkeitsausschluss stabil und zeitlich unbegrenzt haltbar ist. Sie ist in allen protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Benzol, Cyclohexan oder Methylenchlorid gut löslich. Von protonenaktiven Substanzen wird die Verbindung jedoch unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzt. Trimethylchlorgerman besitzt einen Siedepunkt von 96,5°C/735 Torr, einen Schmelzpunkt von -14°C, einen Brechungsindex von $n_{20} = 1,4283$ und eine Dichte von $d_{21,5} = 1,2382$. Der in der Literatur mit 115°C angegebene Siedepunkt liess sich in keinem Falle bestätigen. Dieser Wert ist offensichtlich das Ergebnis von Messungen an unreinen Substanzen.

Die gaschromatographische Untersuchung der reinen Verbindung mit einem Beckman-Gaschromatographen Modell GC-2 unter Verwendung einer 6'-Silicon-550-(17449)-Kolonnen und von Wasserstoff als Trägergas, ergab bei einer Arbeitstemperatur von 70°C und einem Druck von 20 psig für Trimethylchlorgerman eine Retentionszeit von 7,9 Minuten.

Das Infrarotspektrum des reinen Trimethylchlorgermans, das mit einem Perkin-Elmer-"Infracord"-Spektrophotometer Modell 137 in flüssiger Phase und zwischen Natriumchloridfenstern aufgenommen wurde, ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Wellenlängen und Wellenzahlen der im Spektrum auftretenden charakteristischen Banden sind aus Tabelle 4 zu entnehmen.

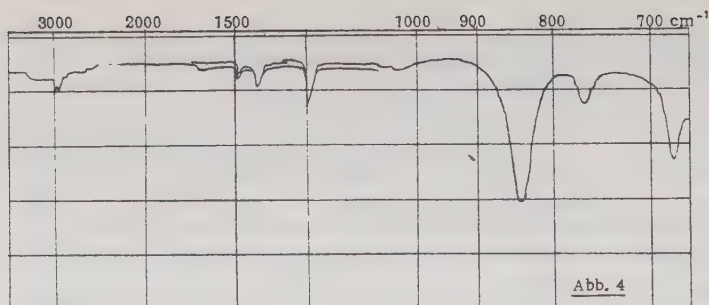
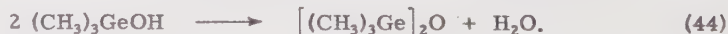
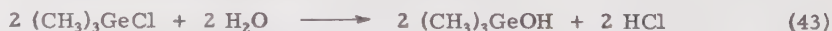


Tabelle 4: Wellenlänge, Wellenzahl und Intensität der Banden des Infrarotspektrums von Trimethylchlorgerman

Wellenlänge (cm)	Wellenzahl (1/cm)	Intensität
14,70	680	stark
13,10	763	stark
11,96	836	sehr stark
9,65	1036	schwach
8,02	1247	stark
7,10	1408	stark
6,73	1486	mittel
3,55	2817	schwach
3,42	2924	mittel
3,35	2985	mittel

f. Chemische Eigenschaften

Trimethylchlorgerman, der Chlorwasserstoffsäureester des Trimethylgermanols, wird von protonenaktiven Stoffen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff solvolysiert. So wird Trimethylchlorgerman von Wasser augenblicklich und quantitativ unter Bildung von Salzsäure und Trimethylgermanol bzw. Hexamethylgermanol bzw. Hexamethyldigermoxan hydrolysiert:



Trimethylchlorgerman und Methanol setzen sich ins Gleichgewicht mit Trimethylmethoxygerman und Chlorwasserstoff ⁴⁷:



Durch Abfangen des Chlorwasserstoffs mit einer organischen Base wie etwa Pyridin kann eine quantitative Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes erzielt werden.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Trimethylchlorgerman wird unter gleichzeitiger Freisetzung von Chlorwasserstoff das bis-Trimethylgermanylsulfat zugänglich (vgl. Seite 43)

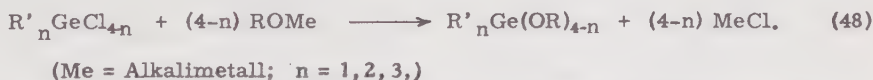


Die heterogenen Reaktionen von Trimethylchlorgerman mit in organischen Lösungsmitteln suspendierten Silbersalzen führen in zahlreichen Fällen unter Abscheidung von Silberchlorid zur Bildung des Trimethylgermanylesters der dem Silbersalz zugrunde liegenden Säure (vgl. E. 15):

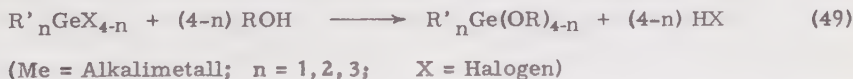


VI. Methylalkoxygermane

Zur Chemie der Methylalkoxygermane wurden von unserer Seite im Rahmen dieser Arbeit keine neuen Beiträge geleistet. Im Hinblick auf die Vollständigkeit der Betrachtung von Derivaten der Methylgermanole soll jedoch an dieser Stelle der bisherige Kenntnisstand über Vertreter der Verbindungsklasse der Alkylalkoxygermane im allgemeinen sowie über die Vertreter der Verbindungsklasse der Methylalkoxygermane im speziellen kurz dargelegt werden. Tetraalkoxygermane werden durch Reaktion von Germaniumtetrachlorid mit Alkalialkoholat in guten Ausbeuten zugänglich ⁵⁸. Bei Ersatz des Germaniumtetrachlorids durch Alkylchlorgermane verläuft die Reaktion ganz analog unter Bildung von Alkylalkoxygermanen:



Auch bei direkter Einwirkung von Alkohol auf Germaniumtetrahalogenid oder Alkylhalogengerman werden Alkoxy- oder Alkylalkoxygermane erhalten:



Die Ausbeuten sind jedoch nur zufriedenstellend, wenn man den bei der Reaktion gleichzeitig freiwerdenden Halogenwasserstoff durch Zugabe einer Base wie Pyridin ⁵⁹ oder Ammoniak ⁶⁰ aus dem Gleichgewicht entfernt.

Während bisher etwa zehn Tetra-alkoxygermane bekannt sind ^{47, 60-63}, sind das Monomethyl-, Dimethyl- und Trimethylmethoxygerman ⁴⁷ die bisher einzigen bekannten Vertreter der Verbindungsklasse der Alkylalkoxygermane. Die Methylmethoxygermane sind sämtlich farblose, leichtbewegliche Flüssigkeiten, die von Wasser zu den entsprechenden Methylgermoxanen verseift werden.

VII. Methylgermanylcarbonsäureester

Bei Durchsicht der Literatur nach bekannten Methylgermanylcarbonsäureestern konnte mit Erstaunen festgestellt werden, dass bisher nur ein einziger Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert und hinsichtlich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht wurde. Dieser Ester, das Dimethylgermanyldiazetat, wurde wie fast alle übrigen bekannten Alkylgermanylcarbonsäureester von H. H. ANDERSON ⁶⁴ dargestellt. Bei der Synthese solcher Verbindungen wurden von H. H. ANDERSON drei prinzipiell verschiedene Methoden mit Erfolg angewandt ^{20, 28, 64-69}:

1. Die Reaktion von Alkylgermoxanen mit Carbonsäureanhydriden
2. Die Umsetzung von Alkylhalogengermanen mit den Blei- und Silbersalzen von Carbonsäuren.
3. Die Umesterung von Alkylgermanylcarbonsäureestern durch Einwirkung schwerer flüchtiger Carbonsäuren.

Es wäre zweifellos wünschenswert und sicher auch lohnend, Darstellung und Eigenschaften weiterer Methylgermanylcarbonsäureester zu untersuchen. Da die Chemie dieser Verbindungen jedoch hauptsächlich organischer Natur ist, lagen derartige Untersuchungen nicht im Aufgabenbereich vorliegender Arbeit. Es war jedoch interessant festzustellen, dass die von uns zur Darstellung von Methylgermanylestern anorganischer Sauerstoffsäuren erfolgreich angewandten Methoden den oben genannten Verfahren zur Synthese von Alkylgermanylestern "organischer Sauerstoffsäuren" weitgehend entsprechen.

VIII. Methylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren

1. Allgemeines

Während die Elemente der linken Seite des Periodensystems, die Alkali- und Erdalkalimetalle, Metallalkylgermanolate bilden, sind die Alkylgermanylderivate der säurebildenden Elemente der rechten Seite des Periodensystems als Alkylgermanylester zu bezeichnen. Beiden Verbindungstypen liegen die Alkylgermanole zugrunde, die sich demnach gegenüber Metallhydroxyden als Säuren, gegenüber stärkeren Säuren jedoch als Basen verhalten. Die Alkylgermanole stellen somit "amphotere Hydroxyde" dar. Die folgenden Gleichungen geben diesen Tatbestand wieder:



Um das sehr weite Gebiet der Alkylgermanyester sinnvoll zu begrenzen, beschränkten wir uns auf die Darstellung bisher unbekannter Methylgermanyester anorganischer Sauerstoffsäuren. Zur Anwendung kamen die sich von der höchsten und meist gleichzeitig stabilsten Oxydationsstufe der jeweiligen säurebildenden Elemente ableitenden Sauerstoffsäuren, da in erster Linie von diesen Säuren die Bildung beständiger und definierter Methylgermanyester erwartet werden kann. Die Beschränkung auf Derivate der Methylgermanole brachte den Vorteil einer guten Vergleichsmöglichkeit mit den entsprechenden, meist bekannten Methylsilylverbindungen ⁷². Auch besitzen sie naturgemäss unter der möglichen Zahl analoger Alkylgermanyester das niedrigste Molekulargewicht. Dies bringt wiederum den Vorteil, dass diese Methylgermanyester in den meisten Fällen durch Destillation oder Sublimation isoliert und gereinigt werden können.

Die geringe Zahl der bis heute bekannten, der Verbindungsklasse der Alkylgermanyelsauerstoffsäureester angehörenden Substanzen ermöglicht es, im folgenden näher auf sie einzugehen.

2. Bisher bekannte Alkylgermanyester anorganischer Sauerstoffsäuren

Die Zahl der bisher in der Fachliteratur beschriebenen Alkylgermanyester anorganischer Sauerstoffsäuren beschränkt sich auf sieben ausschliesslich von H. H. ANDERSON dargestellte Alkylgermanyelschwefelsäureester sowie auf den Chromsäureester des Dimethylgermandiols.

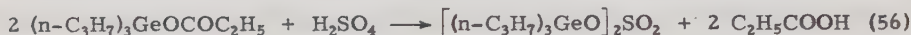
Durch Umsetzung von Octaäthylcyclotetragermoxan bzw. Hexaäthylidigermoxan mit konzentrierter Schwefelsäure gelang die Darstellung von dimerem Diäthylgermanyelsulfat bzw. von bis-Triäthylgermanyelsulfat ²³:



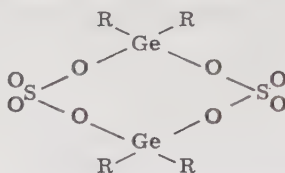
Unter Bildung von dimerem Di-n-propylgermanyelsulfat verliefen sowohl die Reaktion von trimerem Di-n-propylgermoxan mit konzentrierter Schwefelsäure als auch die Umesterung von Di-n-propylgermanyel-di-monochlorazetat mit 100proz. Schwefelsäure ²⁸:



Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tri-n-propylgermanypropionat, Tri-i-propylgermanol, Dimethylgermanyldiazetat und Di-i-propylgermanyldi-n-butytrat entstanden gemäss den folgenden Gleichungen bis-Tri-n-propylgermanylsulfat ⁶⁵, bis-Tri-i-propylgermanylsulfat ⁶⁶, polymeres Dimethylgermanylsulfat ⁶⁴ und dimeres Di-i-propylgermanylsulfat ⁶⁹:



Für die genannten, mit Ausnahme des Dimethylgermanylsulfats in dimerer Form vorliegenden Dialkylgermanylsulfate wird folgende Ringstruktur angenommen:

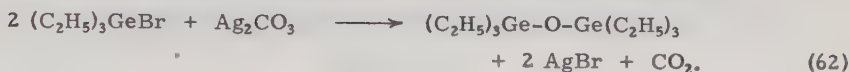
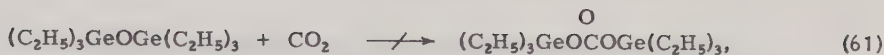


Das von H. H. ANDERSON ⁶⁴ erhaltene Dimethylgermanylsulfat war in organischen Lösungsmitteln und selbst in Nitromethan völlig unlöslich. Deshalb war weder eine Reinigung noch eine Bestimmung des Molekulargewichtes und damit des Polymerisationsgrades der Verbindung möglich gewesen (vgl. Seite 47).

In einer von E. G. ROCHOW und A. L. ALLRED ⁷⁰ veröffentlichten Arbeit über Dissoziation und Ionenreaktionen von Dimethyldichlorgerman wird unter anderem auch über die erfolgreiche Darstellung von Dimethylgermanylochromat berichtet. Bei Zugabe von Dimethyldichlorgerman zu einer wässrigen Lösung von Kaliumchromat scheidet sich der Ester in Form oranger Kristalle ab, die sich sowohl beim Erhitzen auf 158°C als auch bei blosser Lichteinstrahlung zersetzen. In Aceton, Chloroform, Benzol, und Äther ist die Verbindung völlig unlöslich.



Versuche, ein bis-Triäthylgermanylocarbonat darzustellen, verliefen erfolglos. Die Darstellung wurde einmal durch Einleiten von Kohlendioxid in Hexaäthyl-digermoxan und andererseits durch Umsetzung von Triäthylbromgerman mit Silbercarbonat versucht;



Während im erstgenannten Fall keine Reaktion zu beobachten gewesen war ¹⁸, führte die letztgenannte Reaktion unter Kohlendioxidentwicklung zur Bildung von Hexaäthylidgermoxan und Silberbromid ¹⁸.

Gleichfalls erfolglos verlief der Versuch, durch Einwirkung von Triäthylbromgerman auf in Benzol suspendiertes Silbernitrat Triäthylgermanylnitrat zu erhalten ¹⁸:



Während sich die beiden Reaktionskomponenten in der Kälte nicht miteinander umsetzten, trat nach halbstündigem Rückflussskochen Zersetzung unter Abscheidung von Brom und Entwicklung von Stickstoffdioxid ein.

Anschliessender Tabelle 5 sind die physikalischen Daten der bisher bekannten und oben beschriebenen Alkylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren zu entnehmen.

Tabelle 5: Physikalische Daten der bisher bekannten Alkylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren

Verbindung	Sdp./Druck (°C/Torr)	Schmp. (°C)	Berechnungs- index	Dichte
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}]_2\text{SO}_2$	342/760 165/3	—	1,4743 (20°)	1,314 (25°)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeSO}_4]_2$		115,5-116,5		
$[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeO}]_2\text{SO}_2$	370/760 181/1			1,186 (40°)
$[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{GeSO}_4]_2$		129		
$[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeO}]_2\text{SO}_2$	380/760 183/1		1,482 (20°)	1,217 (20°)
$[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{GeSO}_4]_2$		115		
$[(\text{CH}_3)_2\text{GeCrO}_4]_n$		158 (Zers.)		

3. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der siebten Hauptgruppe des Periodensystems

a. Allgemeines

Das erste Element der siebten Hauptgruppe des Periodensystems, das Fluor, ist nicht in der Lage, Sauerstoffsäuren zu bilden. Die einzigen stabilen Fluorverbindungen leiten sich vom Fluorwasserstoff ab, in welchem das Element in der Oxydationsstufe -1 vorliegt. Dementsprechend sind ausser den Alkylfluorgermanen, den Alkylgermanylestern der Fluorwasserstoffsäure, keine Alkylgermaniumverbindungen möglich, in welchen das Fluor eine höhere Oxydationsstufe besitzt. Aus der Gruppe der Trialkylfluorgermane R_3GeF , der Dialkyldifluorgermane R_2GeF_2 und der Gruppe der Monoalkyltrifluorgermane $RGeF_3$ sind in den vergangenen zehn Jahren zahlreiche Vertreter dargestellt worden (vgl. B. V. 1.).

Die bisher bekannten Alkylgermanylverbindungen des auf das Fluor folgenden Elementes Chlor leiten sich gleichfalls allein von der Chlorwasserstoffsäure, in welcher das Halogen die Oxydationsstufe -1 besitzt, ab. Diese Alkylchlorgermane der allgemeinen Formel R_xGeCl_{4-x} stellen als reaktionsfähige Ausgangssubstanzen für die Gewinnung vieler anderer Alkylgermanolderivate eine höchst bedeutungsvolle Verbindungsklasse dar. Über Darstellung und Eigenschaften des im Rahmen dieser Arbeit wichtigen Trimethylchlorgermans und Dimethyldichlorgermans wurde bereits in einem früheren Kapitel ausführlich berichtet (vgl. B. V. 2 und 3). Im Gegensatz zum Fluor existieren vom Chlor vier Sauerstoffsäuren. Die den Oxydationsstufen +1, +3 und +5 des Chlors entsprechenden Säuren, die unterchlorige Säure, die chlorige Säure und die Chlorsäure sind nur in Form wässriger Lösungen und in Form ihrer recht unbeständigen Salze bekannt. Sie zählen zu den stärksten Oxydationsmitteln und zeichnen sich durch ihre ausgesprochene Neigung zu Disproportionierungsreaktionen aus. Diese Eigenschaften, insbesondere die extreme Oxydationskraft dieser Säuren, liessen keine Bildung stabiler Alkylgermanylester erwarten. Dagegen war der Versuch zur Darstellung des Trimethylgermanylesters der beständigsten Chlorsauerstoffsäure, der Überchlorsäure, in welcher das Chlor seine höchste Oxydationsstufe +7 erreicht, von Erfolg begleitet. Darstellung und Eigenschaften des Esters sind der Inhalt des nächsten Abschnittes.

Die bisher bekannten Alkylgermanylverbindungen der folgenden Elemente Brom und Jod leiten sich ebenfalls ausnahmslos von dem der niedrigsten Oxydationsstufe -1 der Halogene entsprechenden Bromwasserstoff und Jodwasserstoff ab. Die Alkylbromgermane R_xGeBr_{4-x} und Alkyljodgermane R_xGeJ_{4-x} sind als

Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäureester der Alkylgermanole aufzufassen. Über die einzelnen Vertreter dieser Verbindungstypen wurde schon früher berichtet (vgl. B. V.)

Versuche, Alkylgermanylerster der beiden vom Brom mit Sicherheit bekannten Sauerstoffsäuren, der unterbromigen Säure sowie der Bromsäure, darzustellen, wurden im Hinblick auf die hohe Oxydationskraft dieser Säuren und ihrer Salze nicht durchgeführt. Unter Normalbedingungen ist für diese Alkylgermanylerster keine Stabilität zu erwarten.

Während über die Existenz einer Perbromsäure nichts bekannt ist, bildet das Elementhomologe Jod neben der der Perchlorsäure entsprechenden Metaperjodsäure noch die durch Hydratisierung von ihr abzuleitenden wasserreicheren Formen der Meta- und Orthoperjodsäure. In freier Form sind nur die hydratisierten Formen der Perjodsäure zugänglich, die auf Grund ihres Wassergehalts für die Darstellung der im allgemeinen äusserst hydrolyseempfindlichen Alkylgermanylerster ungeeignet sind. Der erfolgsversprechende Versuch, durch Umsetzung von Silberperjodat mit Trimethylchlorgerman Trimethylgermanylerperjodat herzustellen führte jedoch zu keinem positiven Ergebnis.

b. Trimethylgermanylerperchlorat

α. Darstellung aus Trimethylchlorgerman und Silberperchlorat

Die zur Darstellung von Trimethylgermanylerstern starker und schwerflüchtiger Sauerstoffsäuren häufig erfolgreich angewandte Methode der direkten Umsetzung dieser Säuren mit Trimethylchlorgerman konnte im Falle der Perchlorsäure nicht herangezogen werden. Abgesehen von der nicht zu unterschätzenden Gefährlichkeit beim Arbeiten mit freier Perchlorsäure in Gegenwart organischer Substanzen, würde der bei der Reaktion nach:



entstehende Chlorwasserstoff auf nicht umgesetzte Perchlorsäure reduktiv unter Chlorentwicklung einwirken.

In Anbetracht der äusserst explosiven Natur des Perchlorsäureanhydrids, des Dichlorheptoxids, scheidet auch eine Darstellung des Trimethylperchlorats durch Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Dichlorheptoxid nach folgender Gleichung aus:



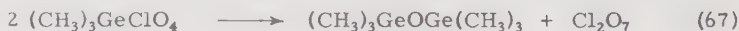
Den besten Erfolg versprach die Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silberperchlorat. Silberperchlorat kann aus Silberoxid und 60proz. Perchlorsäure als farblose, kristalline Verbindung erhalten werden ⁷¹. Durch die im Gegensatz zu den meisten Silbersalzen anorganischer Säuren erstaunlich hohe Löslichkeit von Silberperchlorat in Benzol, gestaltete sich die Umsetzung unter Verwendung dieses Lösungsmittels völlig homogen. Sie verlief unter Abscheidung von Silberchlorid nach:



bei Zimmertemperatur rasch und quantitativ. Nach der Abtrennung des Silbersalzniederschlags und Abzug des Lösungsmittels am Wasserstrahlvakuum bei 20°C wurde eine rotbraun gefärbte Flüssigkeit erhalten, die durch vorsichtig ausgeführte Vakuumdestillation gereinigt werden konnte. Das farblose Destillat erwies sich als reinstes Trimethylgermanylderchlorat (Versuch 25).

β. Physikalische Eigenschaften

Trimethylgermanylderchlorat ist eine farblose, klare, leichtbewegliche und stechend riechende Flüssigkeit, die an feuchter Luft stark raucht. Kleine Mengen des Esters (1,5 g) konnten bei 91-92°C/11 Torr unzersetzt destilliert werden. Die Destillation muss jedoch immer unter grösster Vorsicht erfolgen, da im Falle nur geringer Zersetzung nach:



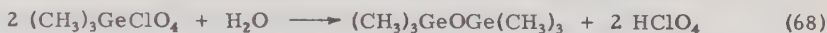
das höchst gefährliche Dichlorheptoxid entsteht, welches unter Oxydation der am Germanium gebundenen Methylreste explosionsartig reagieren kann. Dass dieser unter Bildung von Dichlorheptoxid nach Gleichung (67) verlaufende Zerfall unter Normalbedingungen in geringem Masse stattfindet, zeigte die deutliche Verfärbung von unter Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrtm Trimethylgermanylderchlorat. Die ursprünglich farblose Flüssigkeit wurde zunächst gelb, dann braun und im Verlauf mehrerer Wochen zuletzt schwarz, wobei es gleichzeitig zur Abscheidung fester Oxydationsprodukte kam. Das Öffnen solcher gealterten Proben ist je nach der Menge des Esters in den meisten Fällen mit mehr oder weniger starken Explosionen verbunden.

Der Schmelzpunkt des reinen Trimethylgermanylderchlorats liegt bei 5-6°C.

γ. Chemische Eigenschaften

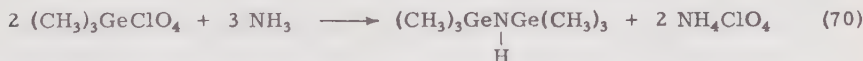
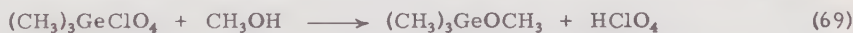
Von den chemischen Eigenschaften des Trimethylgermanylderchlorats wurde nur dessen Verhalten gegenüber Wasser näher untersucht. Wasser, als protonen-

aktive Verbindung, bewirkt eine hydrolytische Aufspaltung des Esters unter Bildung von Trimethylgermanol und freier Perchlorsäure. Der katalytische Einfluss der Säure bewirkt eine sofortige intermolekulare Kondensation des Trimethylgermanols zu Hexamethyldigermoxan. Folgende Gleichung gibt die bei der Hydrolyse ablaufende Gesamtreaktion wieder:



Sowohl die Titration der bei der Hydrolyse in Freiheit gesetzten Perchlorsäure mit eingestellter Natronlauge als auch die Überführung der Säure in ihr schwerlösliches Kaliumsalz dienten zur quantitativen Analyse des Trimethylgermanylperchlorsäureesters.

Im Hinblick auf das weitgehend übereinstimmende Verhalten von entsprechenden Trimethylgermanyl- und Trimethylsilylestern können die Ergebnisse der Untersuchungen über die bei der Methanolyse und Ammonolyse von Trimethylsilylperchlorat⁷⁴ ablaufenden Primärreaktionen ohne Zweifel sinngemäss auf die analoge Trimethylgermanylverbindung übertragen werde. Demzufolge setzt sich Trimethylgermanylperchlorat mit Methanol und Ammoniak ganz sicher primär nach den folgenden Gleichungen zu Trimethylmethoxygerman und freier Perchlorsäure bzw. zu Hexamethyldigermazan und Ammoniumperchlorat um:



Ob das nach Gleichung (69) gebildete Trimethylmethoxygerman unter dem Einfluss von Überchlorsäure gemäss der Gleichung



weiterreagiert zu Hexamethyldigermoxan und Dimethyläther, wie dies beim analogen Trimethylmethoxysilan der Fall war, müssen erst weitere Versuche zeigen.

Tabelle 6: Analysenwerte für Trimethylgermanylperchlorat
(CH_3)₃GeClO₄; Molgew. = 217, 162

Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	KClO ₄ (mg)	% Cl gef.	% Cl ber.
383,8	17,68	-	16,33	16,33
151,7	6,97	-	16,28	16,33
298,7	-	196,4	16,80	16,33

c. Versuch zur Darstellung von Trimethylgermanylperjodat

Die zur Darstellung von Trimethylgermanylperjodat am besten geeignete Methode schien sich in Form der Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silberperchlorat anzubieten. Nach der Gleichung



sollte unter gleichzeitiger Bildung von Silberchlorid der Perjodsäureester des Trimethylgermanols entstehen. Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt, in welchem Silberperjodat im Gegensatz zu Silberperchlorat unlöslich ist. Während zweitägigem Rückflussskochen konnte keine Umwandlung des als Bodenkörper vorliegenden Silberperjodats in käsiges, weisses Silberchlorid beobachtet werden. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde sowohl das eingesetzte Trimethylchlorgerman als auch das Silberperjodat quantitativ zurückerhalten. Dies zeigt deutlich, dass die Reaktion zu heterogen ist, um in der gewünschten Richtung ablaufen zu können (Versuch 26).

4. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der siebten Nebengruppe des Periodensystems

a. Allgemeines

Über Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der in der siebten Nebengruppe stehenden Elemente Mangan, Technetium und Rhenium ist bisher in der Literatur noch nicht berichtet worden. Dagegen hatten ausführliche Untersuchungen über analoge Methylsilylester die Isolierung von Trimethylsilylpermanganat zur Folge ^{72,75}.

Während das dem zweiwertigen Mangan entsprechende Manganoxid MnO ein ausgesprochenes Basenanhydrid darstellt, und das Mangandioxid, MnO_2 , in welchem das Element in der Oxydationsstufe +4 vorliegt, amphotere Eigenschaften aufweist, ist das Manganheptoxid Mn_2O_7 , dem das Mangan in seiner höchsten Oxydationsstufe +7 zugrunde liegt, ein ausgesprochenes Säureanhydrid. Entsprechend dieser mit steigender Oxydationszahl des Mangans zunehmenden Acidität der Oxide kommt für die Bildung von stabilen Germanylestern nur die sich vom Manganheptoxid ableitende Permangansäure in Frage. Wie der im folgenden ausführlicher beschriebene Versuch der Darstellung von Trimethylgermanylpermanganat zeigte, verhindert jedoch die dem Permanganat eigene starke Oxydationskraft eine erfolgreiche Isolierung des Esters.

Das auf das Mangan in der siebten Nebengruppe des Periodensystems folgende radioaktive Element Technetium entsteht als Uranspaltprodukt nur in einer

Menge, die zwar genaueste Untersuchungen seiner Eigenschaften zulassen, jedoch zur Zeit noch nicht für präparative Zwecke ausreichen.

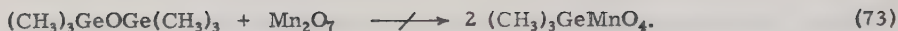
Die stabilste und zugleich stärkste Säure des letzten Elementes der siebten Nebengruppe, des Rheniums, ist die Perrheniumsäure. Während die freie Säure nicht bekannt ist, stellt ihr Anhydrid, das Rheniumheptoxid Re_2O_7 im Gegensatz zum homologen, explosiven Manganheptoxid, eine äusserst beständige, gut zu handhabende Verbindung dar. Die Untersuchungen über Methylgermanylester der Perrheniumsäure führten zur erstmaligen Darstellung von Trimethylgermanylperrhenat, während den Bemühungen um eine Isolierung des Perrheniumsäureesters des Dimethylgermandiols, des Dimethylgermanyl-bis-perrhenats, jeder Erfolg versagt blieb.

b. Versuche zur Darstellung von Trimethylgermanylpermanganat

a. Hexamethyldigermoxan und Manganheptoxid

Eine Darstellung des Trimethylgermanylesters der Übermangansäure durch Umesterung von Trimethylchlorgerman ist nicht möglich, da die freie Mangansäure nur in Form wässriger Lösungen bekannt ist.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über Derivate der Methylgermanole konnte zur Synthese von Methylgermanylestern die Reaktion von Methylgermoxan mit Säureanhydrid oftmals mit Erfolg angewandt werden. Auf den Fall des Trimethylgermanylpermanganats übertragen, entspräche dies einer Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Manganheptoxid. Manganheptoxid, das durch vorsichtige Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat dargestellt werden kann, ist jedoch auf Grund seiner beträchtlichen Unbeständigkeit und seiner überaus grossen Oxydationskraft für Synthesezwecke höchst ungeeignet. Es zerfällt schon bei gelindem Erwärmen unter Abgabe von Sauerstoff in Mangandioxid und Sauerstoff und reagiert mit organischen Substanzen sowie auf Schlag, Stoss und Lichteinstrahlung explosionsartig. Das Ergebnis einer Umsetzung von Manganheptoxid mit Hexamethyldigermoxan, einer vorwiegend aus organischen Resten aufgebauten Verbindung, war im Hinblick auf die eben geschilderten Eigenschaften des Manganoxids fast mit Sicherheit vorauszusagen. Gemäss unseren Erwartungen kam es, je nach Höhe der gewählten Reaktionstemperatur, zu mehr oder weniger heftiger Zersetzung unter vollständiger Reduktion des eingesetzten Manganheptoxids. Eine Isolierung von Trimethylgermanylpermanganat, welches rein formal nach folgender Gleichung entstanden gedacht werden kann, war nicht möglich (Versuch 41):



Es erhebt sich nun die Frage, ob das Manganheptoxid sofort durch oxydativen Abbau der am Germanium gebundenen Methylgruppen das Germoxangerüst zerstört hat, oder ob primär unter Aufspaltung der Germanium-Sauerstoff-Bindung Trimethylgermanylpermanganat gebildet wurde, das dann seinerseits sekundär rasch unter Autoxydation oder unter dem Einfluss nicht umgesetzten Manganheptoxids zerfiel. Eine Beantwortung dieser Frage erhofften wir uns vom Ergebnis der Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silberpermanganat.

β. Trimethylchlorgerman und Silberpermanganat.

Nachdem die Synthese von Trimethylgermanylpermanganat aus Hexamethyldigermoxan und Manganheptoxid misslungen war und nur zur Zersetzung der beiden Reaktionskomponenten geführt hat, wurde die Darstellung des Esters auf wesentlich milderem Reaktionsweg, nämlich durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silberpermanganat versucht (Versuch 27).

Dazu wurde eine Suspension von peinlichst getrocknetem und fein pulverisiertem, schwarzem Silberpermanganat in absolut wasserfreiem Benzol mit der äquivalenten Menge an frisch destilliertem reinem Trimethylchlorgerman versetzt. Da vom Trimethylgermanylpermanganat, entsprechend dem Verhalten aller monomeren Trimethylgermanylester, mit Sicherheit eine hohe Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln angenommen werden kann, sollten sowohl die Aufhellung des Bodenkörpers durch Bildung von weissem Silberchlorid als auch die Violettfärbung der ursprünglich farblosen Benzolphase die äusseren Anzeichen für einen erfolgreichen Reaktionsverlauf nach



sein. Anzeichen dieser Art konnten jedoch nicht beobachtet werden. Die einzige Veränderung, die während zweistündigem starkem Rühren des Reaktionsgemisches auftrat, bestand in der Abscheidung einer verschwindend geringen Menge an flockigem, braunem Mangandioxid. Für die Bildung dieses Reduktionsproduktes muss entweder die Oxydation geringer Mengen des eingesetzten Trimethylchlorgermans verantwortlich gemacht, oder ein sofortiger autoxydativer Zerfall von intermediär in Spuren entstandenem Trimethylgermanylpermanganat angenommen werden. Die destillative Aufarbeitung der farblos gebliebenen benzolischen Lösung führte zu keiner Isolierung manganhaltiger Produkte.

Dieses Versuchsergebnis lässt die Feststellung zu, dass unter den geschilderten Bedingungen eine Reaktion im Sinne von Gleichung (70), wenn überhaupt, so nur

in äusserst geringem Ausmass abläuft und selbst dann nur die autoxydativen Zersetzungsprodukte des intermediär dabei entstehenden, instabilen Trimethylgermanylermanganats fassbar werden.

Dieser Tatbestand ist weiter nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass jeglicher Versuch zur Darstellung stabiler Alkyl- oder Arylermanganate sowie der Versuch zur Darstellung von Trimethylsilylermanganat ⁷² bisher fehlgeschlug.

c. Trimethylgermanylerperrhenat

Wie bereits erwähnt, leiten sich die stabilsten Verbindungen des Rheniums vom +7wertigen Rhenium ab. Ist die dieser Oxydationsstufe des Metalls entsprechende Sauerstoffsäure, die Perrheniumsäure, auch nicht in freier Form bekannt, so sind ihr Anhydrid, das Rheniumheptoxid sowie ihre Salze, darunter das Silberperrhenat, unter Normalbedingungen recht stabile und wohl definierte Substanzen. Die Reaktion von Silberperrhenat mit Trimethylchlorgerman sowie die Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Rheniumheptoxid führten, wie noch ausführlich beschrieben wird, zur Isolierung des bisher unbekannten Trimethylgermanylerperrhenats. An dieser Stelle soll noch kurz auf die Darstellung der als Ausgangsprodukte nötigen Rheniumverbindungen eingegangen werden. Zur Darstellung von Silberperrhenat wurde käufliches elementares Rhenium in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die dabei entstandene salpetersaure Perrheniumsäure-Lösung mit Natronlauge neutralisiert und durch langsames Zutropfen einer neutralen Silbernitratlösung das Salz in Form farbloser Kristalle ausgefällt ⁷⁶.

Rheniumheptoxid konnte durch Verbrennen von metallischem Rhenium in stehender oder strömender Sauerstoffatmosphäre als kristalline, sublimierbare Verbindung gewonnen werden ⁷⁷⁻⁸⁰.

α. Trimethylchlorgerman und Silberperrhenat

Tropft man bei Zimmertemperatur und unter strengstem Feuchtigkeitsausschluss eine benzolische Lösung von Trimethylchlorgerman zu einer Suspension der äquivalenten Menge Silberperrhenat im gleichen Lösungsmittel, so verwandelt sich der Bodenkörper mehr und mehr in käsiges Silberchlorid. Um einen möglichst quantitativen Ablauf der heterogenen Umsetzung nach



zu erzielen, wurde während zwei Stunden für eine intensive Durchmischung des Reaktionsgutes gesorgt. Das nach dem Abfiltrieren vom entstandenem Silberchlorid und von Resten nicht umgesetzten Silberperrhenats erhaltene, farblose benzolische Filtrat wurde bei 0°C im Wasserstrahlvakuum soweit eingeeengt, bis erstmals die Abscheidung weisser Kristalle zu beobachten war. Nach der Entfernung der letzten Lösungsmittelanteile bei 20°C und 1 Torr blieben als Rückstand weisse, trockene Kristalle zurück. Entsprechend dem Ergebnis einer quantitativen Analyse dieses Rohprodukts waren die erhaltenen Kristalle als in geringem Masse verunreinigtes Trimethylgermanylperrhenat anzusprechen. Dieser Perrheniumsäureester des Trimethylgermanols konnte durch Sublimation in Form absolut reiner, nadelförmiger Kristalle erhalten werden. Die Höhe der Ausbeute des Esters lag bei 77 %, d. Th. (Versuch 28).

Während der Umsetzung sowie bei der Isolierung und Sublimation des Trimethylgermanylperrhenats waren keinerlei Zersetzungserscheinungen zu beobachten gewesen. Gelingt es jedoch nicht, während der Darstellung das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern, so zerfällt ein Teil des bereits gebildeten Trimethylgermanylesters gemäss folgender Gleichung



unter Freisetzen von Perrheniumsäure. Diese ist jedoch unter den gegebenen Bedingungen nicht beständig, sondern übt einen oxydativen Angriff auf noch nicht umgesetztes Trimethylchlorgerman oder auf noch unzersetzt vorliegendes Trimethylgermanylperrhenat aus, wobei sie selbst in blau bis grün gefärbte, niederwertigere Rheniumverbindungen übergeht.

β. Hexamethyldigermoxan und Rheniumheptoxid

Im Verlauf unserer Untersuchungen über Trimethylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren konnte zu deren Darstellung oftmals die Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit dem Anhydrid der jeweiligen Sauerstoffsäure mit Erfolg herangezogen werden.

So führten unter anderem die Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit Schwefeltrioxid, Selentrioxid und mit Chromtrioxid zur Bildung von bis-Trimethylgermanylsulfat, -selenat und -chromat, die Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit Phosphor-, Arsen- und Vanadinpentoxid zur Bildung von tris-Trimethylgermanylphosphat, -arsenat und -vanadat.

Entsprechend diesem Verhalten von Hexamethyldigermoxan gegenüber Säureanhydriden sollte bei seiner Umsetzung mit Rheniumheptoxid, dem Anhydrid

der Perrheniumsäure, die Bildung von Trimethylgermanypperrhenat zu erwarten sein. Diese Erwartungen wurden auch ganz erfüllt. Bei Zugabe von Rheniumheptoxid zu einem Überschuss an Hexamethyldigermoxan und langsamen Erwärmen der beiden Reaktionskomponenten trat nach folgender Gleichung Reaktion unter quantitativer Bildung des Perrheniumsäureesters des Trimethylgermanols ein (Versuch 40):



Die Verbindung war mit dem aus Trimethylchlorgerman und Silberperrhenat erhaltenen Produkt identisch, was der übereinstimmende Schmelzpunkt sowie die übereinstimmende Sublimationstemperatur eindeutig bewiesen.

7. Physikalische Eigenschaften von Trimethylgermanypperrhenat

Trimethylgermanypperrhenat ist eine kristalline und, wie alle sich vom +7wertigen Rhenium ableitenden Substanzen, farblose Verbindung. Unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluss ist der Ester zeitlich unbegrenzt halbar. Die weissen Kristalle sind sowohl in absolut trockenen, inerten organischen Lösungsmitteln wie etwa Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther, aber auch in trockenem Hexamethyldigermoxan in hohem Masse löslich. Der Schmelzpunkt des Trimethylgermanypperrhenats liegt bei 107,5–108,5°C. Der Schmelzvorgang führt zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit und ist von keinerlei Zersetzung begleitet. Ein und dieselbe Probe weist nach wiederholter Verflüssigung und Rekristallisation immer den gleichen scharfen Schmelzpunkt auf.

Der Ester sublimiert im Vakuum unzersetzt bei einer Badtemperatur von 110–125°C unter einem Druck von 1,5 Torr und kann auf diesem Wege am besten in reinster Form erhalten werden.

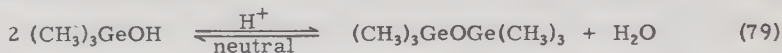
8. Chemische Eigenschaften von Trimethylgermanypperrhenat

Da die zur Darstellung von Trimethylgermanypperrhenat nötig gewesenen Ausgangsverbindungen, Trimethylchlorgerman und Hexamethyldigermoxan, nur in äusserst geringer Menge zur Verfügung standen, mussten die zur Synthese des Esters beschriebenen Versuche in kleinstem Masstabe durchgeführt werden. Aus diesem Grunde waren trotz der erstaunlich hohen Ausbeuten dieser nach Gleichung (75) und Gleichung (77) ablaufenden Reaktionen nur maximal 0,6–0,7 g an reinem Trimethylgermanypperrhenat zu erhalten gewesen. Diese kleinen Substanzmengen liessen keine vielseitige Bestimmung der chemischen Eigenschaften des Esters zu, ermöglichten aber eine eingehende Untersuchung seines Verhaltens gegenüber Wasser.

Trimethylgermanperrhenat wird unter der Einwirkung von Wasser primär gemäss Gleichung



rasch und quantitativ zu Trimethylgermanol und Perrheniumsäure hydrolysiert. Die bei der Dissoziation der starken Perrheniumsäure auftretenden Wasserstoffionen katalysieren nun im weiteren eine unter intermolekularer Wasserabspaltung ablaufende Kondensation des entstandenen Trimethylgermanols zu Hexamethyldigermoxan:



Dieses Hexamethyldigermoxan scheidet sich aus der sauren Lösung in Form unlöslicher Tröpfchen am Boden des Hydrolysiergefässes ab. Wird die Perrheniumsäure nun durch Zusatz von Lauge neutralisiert, so geht das Hexamethyldigermoxan in Umkehrung der Gleichung (79) wieder in wasserlösliches Trimethylgermanol über. Die neutrale Lösung ist somit wieder völlig homogen.

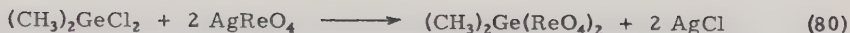
Die acidimetrische Titration der bei der Hydrolyse entstandenen Perrheniumsäure mit eingestellter Natronlauge unter Verwendung von Methylrot als Indikator ist die einfachste Methode zur Analyse der Verbindung. Die Säure kann aber auch in ihr schwerlösliches Nitron-Salz übergeführt und als solches gravimetrisch bestimmt werden ^{81,82}.

Tabelle 7 Analysenwerte für Trimethylgermanperrhenat
($\text{CH}_3)_3\text{GeReO}_4$; Molgew. = 368,015

Einwaage (mg)	n/100 NaOH (ml)	Nitronper. (mg)	% Re gef.	% Re ber.
108,9	29,15	-	49,87	50,63
200,3	53,86	-	50,10	50,63
198,7	-	305,91	50,9	50,63

d. Versuch zur Darstellung von Dimethylgermanyl-bis-perrhenat

Die Reaktion von Dimethyldichlorgerman mit Silberperrhenat sollte, in Analogie zur Darstellung von Trimethylgermanperrhenat aus Trimethylchlorgerman und Silberperrhenat zur Bildung von monomerem Dimethylgermanyl-bis-perrhenat führen. Zu einer Suspension von scharf getrocknetem Silberperrhenat in absolut wasserfreiem Benzol wurde zu diesem Zweck die der Gleichung



entsprechende stöchiometrische Menge an Dimethyldichlorgerman zugetropft. Das in heterogener Phase als Bodenkörper vorliegende Silberperrhenat erlitt jedoch weder bei der Zugabe des Chlorgermans, noch im Verlauf achtstündigen intensiven Rührens bei Zimmertemperatur irgend eine wesentliche Veränderung. Die destillative Aufarbeitung der nach Abdekantieren vom Silbersalz erhaltenen klaren und farblosen Benzollösung führte dann auch zu keinen rheniumhaltigen Produkten, sondern lieferte das in die Reaktion eingesetzte Dimethyldichlorgerman unverändert und quantitativ zurück (Versuch 29).

Dieses Versuchsergebnis zeigt deutlich, dass die Synthese von Dimethylgermanyl-bis-perrhenat unter den Bedingungen, unter welchen Trimethylgermanylperrhenat erhalten werden konnte, nicht möglich war.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Darstellung von Sauerstoffsäureestern des Dimethylgermandiols zeigte sich ganz allgemein, dass Dimethyldichlorgerman im Gegensatz zum analogen Dimethyldichlorsilan sowie im Gegensatz zum homologen Trimethylchlorgerman bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel nicht mit Silbersalzen reagiert. Bei Ersatz des Benzols durch höher polare Lösungsmittel, wie etwa Diäthyläther oder Tetrahydrofuran, konnte jedoch in Einzelfällen ein positiver Reaktionsablauf beobachtet werden. Diese Erfahrung konnte aber bei der Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Silberperrhenat nicht genutzt werden, da sowohl Diäthyläther, als auch Tetrahydrofuran von Silberperrhenat oxydativ angegriffen werden ⁷².

5. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsäure-Derivaten der Elemente der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems

a. Methylgermanylderivate des Sauerstoffs

Das erste Element der sechsten Gruppe des Periodensystems, der Sauerstoff, unterscheidet sich in seinen Eigenschaften in vieler Hinsicht ganz wesentlich von den übrigen Elementen der Gruppe der Chalkogene. So tritt der Sauerstoff durchweg nur in der Oxydationsstufe -2 auf, während sich von Schwefel, Selen, Tellur und Polonium Verbindungen ableiten lassen, in welchen diese Elemente die Oxydationsstufen +2, +4 und +6 besitzen. Mit steigendem Atomgewicht gewinnt dabei die Vierwertigkeit das Übergewicht gegenüber der Sechswertigkeit. Der Sauerstoff kann somit auch keine "Sauerstoff-Sauerstoffsäuren" bilden, von welchen Alkylgermanylester darstellt werden könnten.

Bezeichnet man dagegen rein formal die sich vom minus zweiwertigen Sauerstoff ableitende Wasserstoffsäure, das Wasser, in Analogie zu den Halogenwasserstoffsäuren als Sauerstoffwasserstoffsäure, so sind die Sauerstoffwasserstoffsäureester der Alkylgermanole, die Alkylgermoxane wohlbekannte Verbindungen. Setzt man diesen Formalismus weiter fort, so stellten die in grosser Zahl bekannten Vertreter der Verbindungsklasse der Alkylalkoxygermane, Alkylgermanylder der Alkylsauerstoffwasserstoffsäure dar.

Über diese ganz allgemein bei der Hydrolyse und Alkoholyse von Methylgermanyldestern anorganischer Sauerstoffsäuren entstehenden Methylgermoxane und Methylalkoxygermane wurde an anderer Stelle dieser Arbeit schon ausführlich berichtet (vgl. Seite 5 u. 25).

b. Methylgermanylder der Schwefelsäure

α. Allgemeines

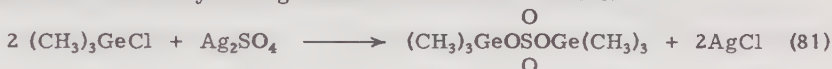
Von den Sauerstoffsäuren des Schwefels der allgemeinen Formel H_2SO_x sind die der Oxydationsstufen +4 und +6 des Schwefels entsprechenden Säuren, die schweflige Säure und die Schwefelsäure, die wichtigsten Vertreter. Dabei übertrifft die Schwefelsäure in Bezug auf Stabilität die schweflige Säure bei weitem. Während zur Darstellung von Schwefelsäurederivaten sowohl die freie Säure selbst, als auch ihr Säureanhydrid und ihre Salze herangezogen werden können, ist die schweflige Säure in freier Form gar nicht stabil; ihr Anhydrid und ihre Salze wirken je nach der Art des Reaktionspartners oxydierend oder reduzierend. Aus diesen Gründen beschränkten wir uns bisher auf Untersuchungen über Methylgermanylder der Schwefelsäure sowie der Chlorsulfonsäure, wobei die letztgenannte Säure als Halogenderivat der Schwefelsäure zu betrachten ist.

Wie schon berichtet (vgl. Seite 27), gelang H. H. ANDERSON die Darstellung von je drei Vertretern der Verbindungsklassen der dimeren Dialkylgermanyldisulfate $(R_2GeSO_4)_2$ und der monomeren bis-Trialkylgermanyldisulfate $(R_3Ge)_2SO_4$, wobei R die Reste C_2H_5 -²³, $n-C_3H_7$ -^{66,69} und $i-C_3H_7$ -^{65,28} vertritt. Auch berichtet der Autor über die Existenz eines Dimethylgermanyldisulfats⁶⁴ und beschreibt es als eine in allen organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung. Über unsere auf diesem Gebiet der Methylgermanyldisulfate erzielten Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

β. bis-Trimethylgermanylsulfat

β1. Trimethylchlorgerman und Silbersulfat

Gab man reines, frisch destilliertes Trimethylchlorgerman tropfenweise zu einer Suspension von staubfeinem, scharf/getrocknetem Silbersulfat in wasserfreiem Benzol und sorgte für eine gute Durchmischung, so nahm während fünf-stündiger Umsetzungsdauer bei Zimmertemperatur der Bodenkörper deutlich die flockige, käsig Struktur von Silberchlorid an. Dekantierte man nun vom Silbersalzniederschlag ab, so erhielt man eine klare, farblose benzolische Lösung, die kaum mehr den für Trimethylchlorgerman charakteristischen stechenden Geruch aufwies. Bei Zusatz einer wässrigen Silbernitratlösung zu einem Teil des benzolischen Filtrats war dann auch der ausfallende Silberchloridniederschlag im Vergleich zur eingesetzten Menge an Trimethylchlorgerman nur mehr gering. Dies waren deutliche Hinweise darauf, dass sich der Grossteil des Trimethylchlorgermans mit Silbersulfat nach

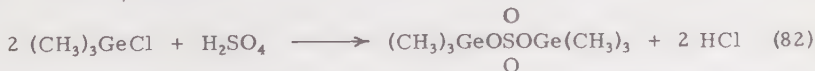


unter Bildung von bis-Trimethylgermanylsulfat umgesetzt haben musste. Destillierte man nun am Wasserstrahlvakuum bei 12 Torr und 25°C das Benzol sowie die Reste an nicht umgesetzten Trimethylchlorgerman ab, so verblieb ein weisser, kristalliner Rückstand, der als bis-Trimethylgermanylsulfat betrachtet, einer Ausbeute von 60 % entsprach. Das erhaltene kristalline Rohprodukt konnte durch Sublimation bei 125-140°C/1 Torr einwandfrei gereinigt werden. Eine quantitative Schwefel-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalyse der gereinigten Verbindung ergab innerhalb der zulässigen Fehlergrenze die für bis-Trimethylgermanylsulfat berechneten theoretischen Werte.

Abschliessend kann gesagt werden, dass die Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silbersulfat ohne irgend welche Nebenreaktion in 60proz. Ausbeute zu bis-Trimethylgermanylsulfat führt (Versuch 30).

β2. Trimethylchlorgerman und Schwefelsäure

Die Umsetzung von konzentrierter Schwefelsäure mit Trimethylchlorgerman liess den Ablauf einer Umesterungsreaktion erwarten. Entsprechend der Gleichung



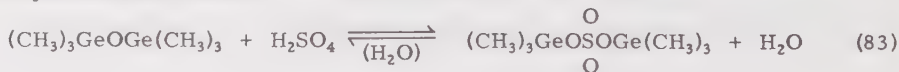
sollte die schwerflüchtige Schwefelsäure die dem Trimethylchlorgerman zugrunde

liegende leichtflüchtige Chlorwasserstoffsäure aus ihrer Verbindung verdrängen, wobei sich durch ständiges Entweichen des entstehenden Chlorwasserstoffs aus dem Reaktionsgemisch das Gleichgewicht der Reaktion ganz auf die rechte Seite, das heisst zugunsten der Bildung von bis-Trimethylgermanylsulfat verschieben sollte.

Die Durchführung des Versuches ergab, dass Trimethylchlorgerman und 100proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht miteinander reagieren und zwei unmischbare Phasen bilden. Bei langsamer Temperaturerhöhung war jedoch ab 45°C eine zunehmende Dunkelfärbung der beiden Schichten und bei der Siedetemperatur des Trimethylchlorgermans ($Kp_{760} = 96,5-97^\circ\text{C}$) der Beginn der Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten. Die anfänglich schwache Gasentwicklung wurde im Zuge der Homogenisierung des Reaktionsgemisches immer stärker. Eine argentometrische Titration des während achtstündigen Rückflusskochens freigesetzten und in Natronlauge aufgefangenen Chlorwasserstoffs liess auf einen 60proz. Umsatz der beiden Komponenten im Sinne obiger Gleichung (82) schliessen. Das dabei entstandene bis-Trimethylgermanylsulfat erwies sich als in konzentrierter Schwefelsäure löslich, da keinerlei Kristallabscheidung zu erkennen war. Durch Zusatz eines Trimethylchlorgermanüberschusses konnte jedoch das Reaktionsgleichgewicht auf die rechte Seite verschoben werden. Nach mehrmaligen Ausschütteln des erhaltenen Reaktionsgemisches mit reinem Benzol und anschliessenden Eindampfen der vereinten Benzolauszüge im Vakuum wurden weisse Kristalle erhalten, die hinsichtlich ihrer physikalischen Daten und chemischen Eigenschaften mit dem aus Trimethylchlorgerman und Silbersulfat gewonnenem bis-Trimethylgermanylsulfat identisch waren.

§3. Hexamethyldigermoxan und Schwefelsäure

In Umkehrung der bei grossem Wasserüberschuss unter Bildung von Hexamethyldigermoxan und freier Schwefelsäure quantitativ ablaufenden Hydrolyse von bis-Trimethylgermanylsulfat, konnte durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen dieser Hydrolyseprodukte der Trimethylgermanylester der Schwefelsäure synthetisiert werden:



Beim langsamen Zutropfen von Hexamethyldigermoxan zu 100proz. Schwefelsäure bildeten sich an der Eintropfstelle augenblicklich weisse Kristalle, die sich bei intensivem Rühren anfänglich im Überschuss der Schwefelsäure lösten, gegen Ende der Reaktion jedoch wieder ausfielen. Der nach Beendigung der Umsetzung erhaltene Kristallbrei wurde an der Ölpumpe bei 1 Torr und 30°C von entstandenem Wasser befreit und die getrocknete Substanz anschliessend durch Sublimation gereinigt. Die Ausbeute an reinem bis-Trimethylgermanylsulfat betrug 60 % (Versuch 58).

§4. Hexamethyldigermoxan und Schwefeltrioxid

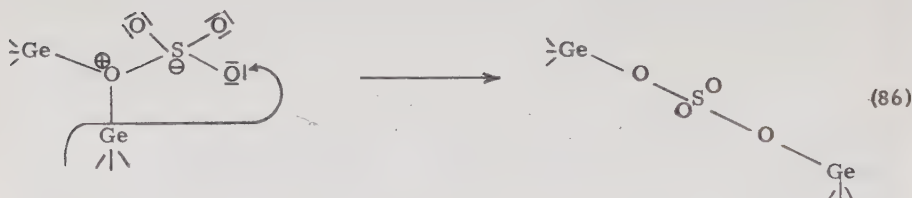
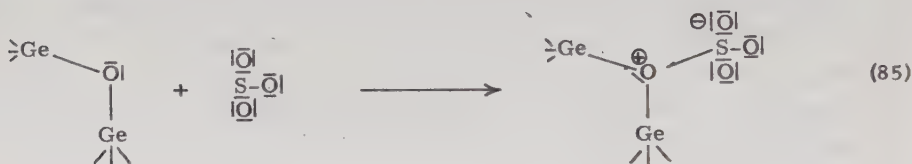
Hexamethyldigermoxan und Schwefeltrioxid reagieren bei 0°C stark exotherm und quantitativ unter Bildung von bis-Trimethylgermanylsulfat (Versuch 42)



Diese Reaktion ist insofern besonders interessant, als für ihren Ablauf das intermediäre Auftreten eines Trimethylgermanyl-Kations angenommen werden muss, während die Reaktionen von Trimethylchlorgerman mit Silbersulfat bzw. Schwefelsäure reine, über einen pentakovalenten Zwischenzustand am Germanium ablaufende $S_{\text{N}}2$ -Reaktionen darstellen (vgl. Seite 95).

Primär wird sich Schwefeltrioxid als stark elektrophiles Agens an den über freie Elektronenpaare verfügenden Germoxansauerstoff unter Adduktbildung anlagern, was gleichzeitig mit dem Auftreten einer positiven Ladung am Sauerstoff und einer negativen Ladung am Schwefel verbunden ist. Der gegenüber Germanium elektronegativere Sauerstoff sucht nun im weiteren seine positive Ladung durch vollständige Übernahme des ihn an Germanium bindenden Elektronenpaares zu kompensieren und bewirkt somit die Abspaltung eines Trimethylgermanyl-Kations. Die Wanderung dieses Kations an ein freies Elektronenpaar eines am Schwefel gebundenen Sauerstoffs führt sekundär unter völliger Stabilisierung des Systems zum bis-Trimethylgermanylsulfat.

Die folgenden Gleichungen mögen den eben formulierten Reaktionsmechanismus veranschaulichen:



§5. Physikalische Eigenschaften

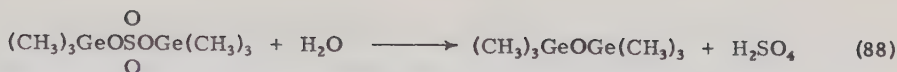
bis-Trimethylgermanylsulfat, eine farblose kristalline Verbindung, ist unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss unbegrenzt beständig. Die Verbindung löst sich gut in allen protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel in Benzol, Cyclohexan, Diäthyläther und Tetrahydrofuran. Die Löslichkeit von bis-Trimethylgermanylsulfat in konzentrierter Schwefelsäure beruht wohl auf folgender Reaktion, die, da sie zum Ausgangsprodukt zurückführt, nach aussen hin nicht sichtbar werden kann. Durch Markierung des Schwefels der Schwefelsäure sollte sich diese Vermutung leicht beweisen lassen.



Der Schmelzpunkt des reinen bis-Trimethylgermanylsulfats wurde mit 138-139°C, der Sublimationspunkt mit 125-140°C/1 Torr bestimmt.

§6. Chemische Eigenschaften

Wie alle Trimethylgermanylester unterliegt auch bis-Trimethylgermanylsulfat der Hydrolyse, wobei an dieser Stelle bemerkt sei, dass sie im Vergleich zur stürmischen Hydrolyse des analogen bis-Trimethylsilylsulfats wesentlich gedämpfter abläuft. Unter Bildung von Trimethylgermanol bzw. Hexamethyldigermoxan wird Schwefelsäure freigesetzt



Ihre acidimetrische Titration mit eingestellter Natronlauge oder ihre gravimetrische Bestimmung als Bariumsulfat stellt die bequemste und schnellste Art der Analyse des Esters dar.

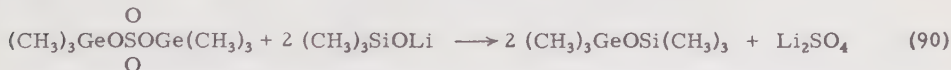
Tabelle 8: Analysenwerte für bis-Trimethylgermanylsulfat
 $[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_2\text{SO}_2$; Molgew. = 331,476

Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	BaSO ₄ (mg)	% S gef.	% S ber.
59,1	3,55	-	9,63	9,67
276,2	16,6	-	9,64	9,67
276,2	-	205,09	10,2	9,67
59,1	-	41,1	9,56	9,67

Mit Methanol reagiert der Schwefelsäureester des Trimethylgermanols langsam unter Bildung von Hexamethyldigermoxan und Methylschwefelsäure nach



Die Reaktion von Lithiumsilanolat mit bis-Trimethylgermanylsulfat führte nach folgender Gleichung



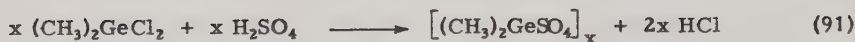
unter Abscheidung von Lithiumsulfat zu Hexamethylgermanosiloxan⁸³.

§. Dimethylgermanylsulfat

§1. Dimethyldichlorgerman und Schwefelsäure

Während, wie H. H. ANDERSON berichtet¹², Diäthyldichlorgerman mit konzentrierter Schwefelsäure selbst bei einer Temperatur von 150°C nicht reagiert, konnte durch Umsetzen von Dimethyldichlorgerman mit 100proz. Schwefelsäure Dimethylgermanylsulfat erhalten werden (Versuch 51).

Die beiden Komponenten bilden zunächst bis zu einer Temperatur von 100°C zwei Phasen ohne entsprechend der Gleichung



unter Chlorwasserstoffentwicklung miteinander zu reagieren. Bei der Siedetemperatur des Dimethyldichlorgermans ($Kp_{760} = 119^\circ\text{C}$) setzt jedoch eine lebhaft Gasentwicklung ein, begleitet von stetig zunehmender Homogenisierung und Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches. Nach sechsstündigem Rühren war die Umsetzung beendet und, wie eine argentometrische Titration des dabei freigesetzten und in Natronlauge aufgefangenen Chlorwasserstoffs zeigte, zu 70 % in der durch Gleichung (91) angegebenen Richtung abgelaufen. Die so erhaltene ölige, braune Flüssigkeit wurde nun einer fraktionierten Destillation im Vakuum bei 1 Torr unterworfen. Bei Zimmertemperatur gingen die nicht umgesetzten Anteile des Dimethyldichlorgermans sowie gelöster Chlorwasserstoff flüchtig, während bei $135\text{--}145^\circ\text{C}/1$ unter Zurücklassung einer kristallinen Festsubstanz eine ölige, farblose Flüssigkeit destillierte, die als konzentrierte Schwefelsäure identifiziert werden konnte. Jeglicher Versuch, die als Destillationsrückstand erhaltenen Kristalle durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln zu reinigen, scheiterte an der völligen Unlöslichkeit der Verbindung. Dagegen konnte sie durch Sublimation im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von $235\text{--}245^\circ\text{C}$ von den anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Die auf diesem Wege erhaltenen schneeweißen Kristalle erwiesen sich auf Grund der Ergebnisse quantitativer Schwefel-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen als reines Dimethylgermanylsulfat und entsprachen in ihrer Menge einer Reinernte von 60 % bezogen auf die eingesetzte Menge an Schwefelsäure.

γ2. Dimethyldichlorgerman und Silbersulfat

Analog der erfolgreichen Synthese von bis-Trimethylgermanylsulfat aus Trimethylchlorgerman und Silbersulfat sollte die Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Silbersulfat entsprechend der Gleichung



zu Dimethylgermanylsulfat führen. Eine Durchführung der heterogenen Reaktion in inerter organischer Lösungsmittelphase sollte dabei die Bildung von einem, den bisher bekannten Dialkylgermanylsulfaten sowie dem Dimethylsilylsulfat⁸⁴ analogem, dimerem Dimethylgermanylsulfat begünstigen.

Bei Verwendung von wasserfreiem Benzol, Cyclohexan oder Methylenchlorid war jedoch selbst nach mehrtägigem Rühren der Suspension bei Zimmertemperatur oder bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels keinerlei Umsetzung

der beiden Komponenten im Sinne einer Abscheidung von flockigem, käsigem Silberchlorid zu erkennen gewesen. Es liess sich dann auch weder aus der organischen Flüssigkeitsphase, noch aus dem Silbersalzrückstand eine schwefelhaltige Organogermaniumverbindung isolieren.

Bei Ersatz dieser unpolaren Lösungsmittel durch Diäthyläther oder Tetrahydrofuran fand jedoch ein geringer Umsatz der beiden Reaktionspartner gemäss obiger Gleichung (92) statt. Aber auch hierbei kam es zu keiner Bildung von ätherlöslichem Dimethylgermanylsulfat, sondern dieses wurde beim Erhitzen des trockenen Silbersalzes im Hochvakuum in Form eines weissen, in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslichen Sublimats erhalten. Die Ausbeuten waren sehr gering und überschritten nie die 10%-Grenze (Versuch 31).

Das erhaltene Produkt war sowohl in seiner äusseren Erscheinungsform, als auch in Bezug auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem aus Dimethyldichlorgerman und konzentrierter Schwefelsäure dargestelltem Dimethylgermanylsulfat (vgl. γ1) identisch.

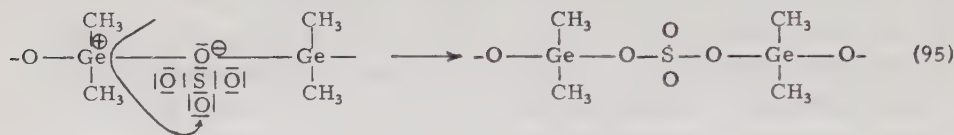
γ3. Dimethylgermoxan und Schwefeltrioxid

Die Umsetzung von Dimethylgermoxan mit Schwefeltrioxid eröffnete einen weiteren, dritten Weg zur Synthese von Dimethylgermanylsulfat. Schwefeltrioxid reagiert mit überschüssigem tetramerem Dimethylgermaniumoxid, dargestellt durch alkalische Hydrolyse von Dimethyldichlorgerman⁹, in praktisch quantitativer Ausbeute bezogen auf Schwefeltrioxid zu Dimethylgermanylsulfat (Versuch 43)



Dazu wurde Schwefeltrioxid unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluss auf tiefgeköhltes Dimethylgermoxan aufkondensiert, langsam aufgetaut und auf 30-35°C erwärmt. In diesem Temperaturbereich trat lebhafte Reaktion unter Dunkelfärbung ein. Nach Beendigung der Umsetzung wurde durch Zugabe von Benzol das überschüssige Dimethylgermoxan entfernt und das ungelöst zurückgebliebene Dimethylgermanylsulfat durch Sublimation gereinigt.

Es liegt nahe, als Primärschritt dieser Reaktion die Addition von Schwefeltrioxid an ein Elektronenpaar des Germoxansauerstoffs anzunehmen. Dieses Addukt wird sich dann sekundär durch Wanderung eines Dimethylgermanyli-Kations an ein Sauerstoffatom des Schwefeltrioxids unter Bildung von Dimethylgermanylsulfat stabilisieren:



4. Physikalische Eigenschaften

Dimethylgermanylsulfat wurde in Form farbloser Kristalle erhalten, die in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Diäthyläther, Methylenchlorid und Hexamethyldisiloxan völlig unlöslich waren.

Die Löslichkeit in Alkohol und Wasser war auf ablaufende Solvolyse-Reaktionen zurückzuführen.

Bestimmt man den Schmelzpunkt der Kristalle, so findet man ein Schmelzintervall von 225–243°C. Beim langsamen Abkühlen der erhaltenen farblosen Schmelze kristallisiert die Verbindung bei 225°C wieder schlagartig aus, um sich erneut im erwähnten Temperaturbereich fortschreitend zu verflüssigen.

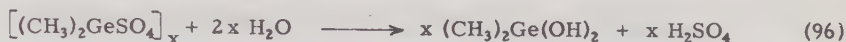
Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen, deren Ergebnisse auf dem Polymerisationsgrad der Verbindung hätten Rückschlüsse ziehen lassen, waren nicht durchführbar, da die Substanz, wie schon erwähnt, in Benzol, aber auch in Naphthalin völlig unlöslich war und mit Kampfer bei dessen Schmelzpunkt von 178°C unter Zersetzung und Dunkelfärbung reagierte.

Tabelle 9: Analysenwerte für Dimethylgermanylsulfat
 $[(\text{CH}_3)_2\text{GeSO}_4]_x$; Molgew. = 198,716

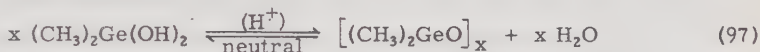
Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	BaSO ₄ (mg)	% S gef.	% S ber.	% C gef.	% H gef.
82,9	8,39	—	16,23	16,14		
126,6	12,75	—	16,15	16,14		
140,4	13,75	—	15,70	16,14		
290,7	—	339,10	16,03	16,14		
172,9	—	203,86	16,20	16,14		
153,7	—	182,90	16,35	16,14		
5,2	—	—	—	—	11,67	—
5,11	—	—	—	—		3,68
Theoretische Werte für $[(\text{CH}_3)_2\text{GeSO}_4]_x$:				16,14	12,00	3,04

γ5. Chemische Eigenschaften

Dimethylgermanylsulfat erleidet bei Zusatz von Wasser überraschend langsame Hydrolyse. Durch Erwärmen kann die Geschwindigkeit der Reaktion jedoch bedeutend beschleunigt werden. Als Hydrolyseprodukte entstehen primär nach

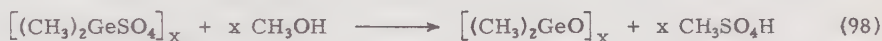


freie Schwefelsäure und Dimethylgermandiol. Die durch Dissoziation der Schwefelsäure auftretenden Wasserstoffionen katalysieren eine sofortige intermolekulare Kondensation des Dimethylgermandiols zu wasserunlöslichem Dimethylpoligermoxan, welches sich jedoch im Zuge der Neutralisation der Lösung wieder rückläufig unter Germanolbildung löst:



Die acidimetrische Titration der bei der Hydrolyse entstehenden freien Schwefelsäure dient zur schnellen und bequemen Analyse der Verbindung.

Mit Methanol setzt sich Dimethylgermanylsulfat zu Dimethylgermoxan und Methylschwefelsäure um:



c. Methylgermanylester der Chlorsulfonsäure

Wie im vorangestellten Kapitel gezeigt werden konnte, reagieren Methylchlorgermane mit freier Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffabspaltung zu Methylgermanylsulfaten. Analog zu diesen Reaktionen sollte bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Methylchlorgermane unter Chlorwasserstoffentwicklung Methylgermanylchlorsulfonate entstehen. Ebenso sollte eine Darstellung dieser Ester der Chlorsulfonsäure durch Sulfurierung von Methylchlorgermanen mit Schwefeltrioxid möglich sein. Beide Methoden konnten zur Synthese von Trimethylchlorsulfonat herangezogen werden.

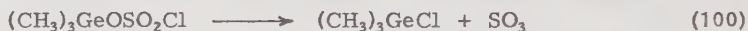
α. Trimethylchlorgerman und Chlorsulfonsäure

Chlorsulfonsäure und Trimethylchlorgerman bilden bei Zimmertemperatur zwei Phasen, ohne miteinander zu reagieren. Langsames Erwärmen bewirkte bei etwa 40°C den Start der Reaktion, erkenntlich an der Entwicklung von Chlorwasserstoff. Weitere Temperatursteigerung auf 55-60°C beschleunigte die Gasentwicklung erheblich und führte gleichzeitig zur langsamen Homogenisierung

der beiden Phasen. Bei Einsatz der beiden Reaktionskomponenten in genau stöchiometrischem Verhältnis entsprach die Menge an freigesetztem Chlorwasserstoff keineswegs einem quantitativen Reaktionsablauf nach folgender Gleichung:



Da das Vorliegen von freier Chlorsulfonsäure die Aufarbeitung erheblich erschwert und eine erfolgreiche Isolierung des Esters in Frage stellt, war zur Verschiebung des Gleichgewichtes der Reaktion ein Überschuss an Trimethylchlorgerman nötig gewesen. Das nach beendeter Gasentwicklung erhaltene, schwach braun gefärbte Reaktionsgemisch wurde bei Wasserstrahlvakuum und 25°C von nicht umgesetzten Trimethylchlorgerman und gelöstem Chlorwasserstoff befreit und anschliessend einer quantitativen Schwefel- und Halogenanalyse unterworfen. Die erhaltenen Analysenwerte wiesen das Rohprodukt als nur in geringfügigem Masse verunreinigtes Trimethylchlorsulfonat aus. Der Versuch, den Ester durch Destillation zu reinigen scheiterte, da sich die Verbindung beim Siedepunkt von etwa 78-85°C/12 Torr grösstenteils nach



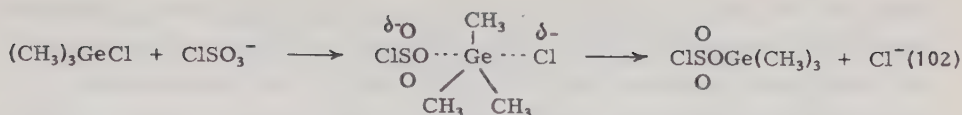
zersetzte. Wie die schwankenden Analysenwerte der jeweils bei der Destillation erhaltenen farblosen, flüssigen Kondensate zeigten, bestanden diese in jedem Fall aus mit beiden Zersetzungsprodukten in verschieden hohem Masse verunreinigtem Trimethylgermanylsulfonat. Entfernt man die gelösten Zersetzungsprodukte im Wasserstrahlvakuum bei 35°C, so bleibt wieder reines Trimethylgermanylchlorsulfonat zurück (Versuch 52).

Für den Ablauf dieser eben geschilderten Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Chlorsulfonsäure können je nach der Art des Zerfalls der Chlorsulfonsäure und damit je nach der Art des angreifenden Agens zwei verschiedene Zwischenprodukte angenommen werden.

Dissoziiert die Chlorsulfonsäure nach



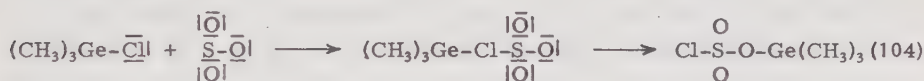
in Wasserstoff und Chlorsulfonat-Ionen, so wird primär ein Angriff des nucleophilen Chlorsulfonat-Anions auf das Trimethylchlorgerman unter Ausbildung eines pentakovalenten Zwischenzustands am Germanium erfolgen. Dieses instabile Zwischenprodukt geht dann sekundär unter Abspaltung eines Chlorid-Anions nach



in das bei Normalbedingungen stabile Trimethylchlorsulfonat über. Zerfällt die Chlorsulfonsäure jedoch in Umkehrung ihrer Bildung nach



in Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxid, so wird primär eine Anlagerung des stark elektrophilen Schwefeltrioxids an ein freies Elektronenpaar des im Trimethylchlorgerman gebundenen Chlors erfolgen. Dieses Addukt kann sich dann sekundär durch Wanderung eines Trimethylgermanyl-Kations an ein Sauerstoffatom des Schwefeltrioxids zum stabilen Trimethylgermanylchlorsulfonat umlagern:



Die Entscheidung zwischen diesen beiden möglichen Reaktionswegen könnte durch Verwendung einer chlormarkierten Chlorsulfonsäure gefällt werden. Bei Reaktionsablauf nach Gleichung (102) sollte nur unmarkierter Chlorwasserstoff entweichen, bei Ablauf der Reaktion nach Gleichung (103) und (104) sollte der freiwerdende Chlorwasserstoff nur markiertes Chlor enthalten.

β. Trimethylchlorgerman und Schwefeltrioxid

Schwefeltrioxid setzte sich mit einem Überschuss an Trimethylchlorgerman bei 0°C in schwach exothermer und schneller Reaktion nach



zu Trimethylgermanylchlorsulfonat um. Der Überschuss an Trimethylchlorgerman konnte bei 12 Torr und 40°C leicht und vollständig abgezogen werden. Der verbliebene, schwach braun gefärbte Flüssigkeitsrückstand entsprach in seiner Menge bezogen auf eingesetztes Schwefeltrioxid einem quantitativen Reaktionsablauf. Das Produkt erwies sich auf Grund der Ergebnisse quantitativer Schwefel- und Halogenanalysen als nahezu reines Trimethylgermanylchlorsulfonat. Eine Reinigung des Chlorsulfonsäureesters wurde durch die beim Siede-

punkt von etwa 78-85°C/12 Torr in Umkehrung der Bildungsgleichung ablaufende Zersetzungsreaktion verhindert. Für den Mechanismus dieser Reaktion muss die Bildung eines Schwefeltrioxidaddukts an Trimethylchlorgerman und die anschliessende Umlagerung unter Wanderung eines Trimethylgermanyl-Kations zum Trimethylgermanylchlorsulfonat, entsprechend Gleichung (104), angenommen werden.

γ. Eigenschaften des Trimethylgermanylchlorsulfonats

Trimethylgermanylchlorsulfonat stellt eine höchst feuchtigkeitsempfindliche Verbindung dar. Durch Wasser wird es augenblicklich und in stürmischer Reaktion unter Bildung von Hexamethyldigermoxan, Schwefelsäure und Salzsäure hydrolysiert:



Auf Grund des bei höheren Temperaturen stattfindenden Zerfalls des Trimethylgermanylchlorsulfonat in Trimethylchlorgerman und Schwefeltrioxid besitzt die Verbindung stark sulfurierende Eigenschaften.

Tabelle 10: Analysenwerte für Trimethylgermanylchlorsulfonat
(CH₃)₃GeOSO₂Cl; Molgew. = 233, 228

Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	n/10 AgNO ₃ (ml)	BaSO ₄ (mg)	% Cl gef.	% S gef.	SÄG
138, 7	18, 47	-	-	-	-	75, 09
101, 0	13, 24	-	-	-	-	76, 28
121, 2	-	4, 93	-	14, 42	-	-
142, 7	-	5, 84	-	14, 51	-	-
111, 9	-	-	117, 1	-	14, 38	-
97, 2	-	-	104, 8	-	14, 81	-
Theoretische Werte für (CH ₃) ₃ GeOSO ₂ Cl:				15, 20	13, 75	77, 74

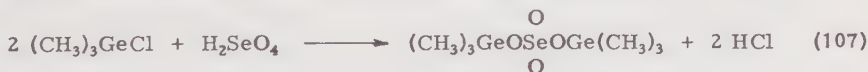
d. Methylgermanylester der Selensäure

α. Allgemeines

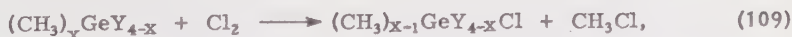
Das auf den Schwefel in der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems folgende Element, Selen, bildet zwei, der Schwefel- und der schwefligen Säure entsprechende Sauerstoffsäuren, die Selen- und die selenige Säure. Somit sind beide Elemente in der Lage, in den Oxydationsstufen +6 und +4 aufzutreten. In Bezug auf die Stabilität dieser Oxydationsstufen ergeben sich bei den beiden Elementen jedoch wesentliche Unterschiede. Sind die vom +6wertigen Schwefel abzuleitenden Verbindungen seine stabilsten, so zeigen die entsprechenden Selenverbindungen schon ein sehr viel stärkeres Bestreben, durch Oxydation eines geeigneten Reaktionspartners in den vierwertigen Zustand überzugehen. Die Selensäure übertrifft somit die Schwefelsäure hinsichtlich ihrer Oxydationskraft. Dagegen ist die reduzierende Wirkung der selenigen Säure weit weniger ausgeprägt als dies bei der schwefligen Säure der Fall ist.

Beide Selensauerstoffsäuren sind in freier Form bekannt. Gleichfalls zugänglich sind die ihnen entsprechenden Säureanhydride, das Selentrioxid und das Selendioxid sowie die sich von ihnen ableitenden Salze, die Selenate und Selenite.

Die eben erwähnte hohe Oxydationskraft der freien Selensäure macht eine Darstellung des Selensäureesters des Trimethylgermanols durch Umesterung von Trimethylchlorgerman unter dem Einfluss der freien Säure unmöglich. Diese würde nicht nur den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff augenblicklich zu elementarem, aktivem Chlor oxydieren:



welches seinerseits im Sinne folgender allgemeinen Gleichung zur Abspaltung von Methylresten befähigt ist,



sondern sie würde auch einen direkten oxydativen Angriff auf die Methylgruppen ausüben.

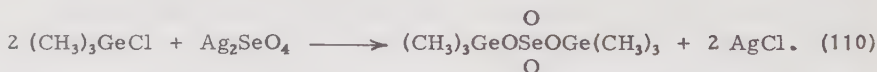
Zur Darstellung von Trimethylgermanylselenat waren wir deshalb auf die Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silberselenat und auf die Umsetzung

von Hexamethyldigermoxan mit Selentrioxid angewiesen.

β. bis-Trimethylgermanylselenat

β1. Trimethylchlorgerman und Silberselenat

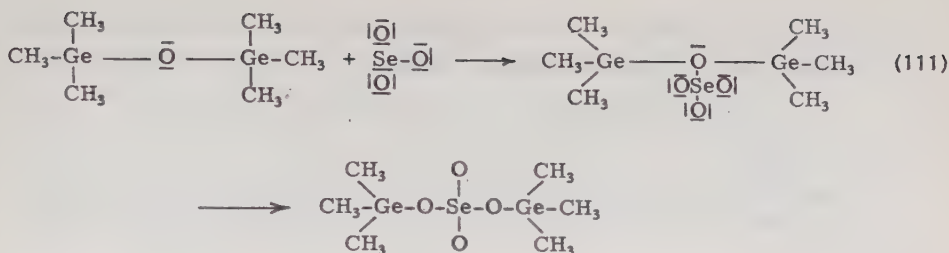
Bei tropfenweiser Zugabe von frischdestilliertem Trimethylchlorgerman zu einer sorgfältig aufgeschlämmten Suspension von trockenem Silberselenat in absolut wasserfreiem Benzol war in den ersten Minuten eine zarte Rosafärbung des Reaktionsgemisches zu beobachten gewesen. Die weitere Durchführung des Versuches unter Lichtausschluss und bei Zimmertemperatur war jedoch mit keiner Farbvertiefung mehr verbunden. Die anfänglich aufgetretene Rosafärbung war auf die Abscheidung von, bei einem Oxydationsvorgang entstandenem, feinverteiltem Selen zurückzuführen. Nach zweistündiger Umsetzungsdauer unter den genannten Bedingungen wurde vom entstandenen Silberchlorid und von den Resten an nicht umgesetztem Silberselenat abfiltriert und die dabei erhaltene klare, farblose Benzollösung im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft. Zurück blieben weisse Kristalle, die, als nach folgender Gleichung entstandenes bis-Trimethylgermanylselenat betrachtet, in ihrer Menge einer Rohausbeute von 67 % entsprachen:



Anschliessende Sublimation der erhaltenen farblosen, kristallinen Verbindung bei 1 Torr und einer Badtemperatur von 130-140°C führte zu einem völlig reinen Produkt, dessen Selen-, Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt mit dem für bis-Trimethylgermanylselenat jeweils berechneten theoretischen Wert übereinstimmte. Die Reinigungsoperation war von keinerlei Zersetzung begleitet (Versuch 32).

β2. Hexamethyldigermoxan und Selentrioxid

bis-Trimethylgermanylselenat wurde auch durch Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Selentrioxid in hohen Ausbeuten zugänglich (Versuch 44). Die über ein Selentrioxidaddukt am Germoxansauerstoff und unter anschliessender Wanderung eines Trimethylgermanykations an ein Sauerstoffatom des Selentrioxids verlaufende Umlagerungsreaktion wird durch die folgenden Gleichungen dargestellt:



Das dabei in quantitativer Ausbeute entstandene bis-Trimethylgermanylselenat konnte durch Sublimation in reinsten Form erhalten werden. Der Versuch musste unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss bei Temperaturen zwischen -30 und -15°C ausgeführt werden, da beim Zusammenbringen der beiden Reaktionskomponenten bereits bei Zimmertemperatur explosionsartige Oxydation der am Germanium gebundenen Methylgruppen durch das äusserst aggressive Selen-trioxyd unter gleichzeitiger Abscheidung von elementarem Selen eingetreten war.

β3. Eigenschaften des bis-Trimethylgermanylselenats

Das nach den beiden genannten Verfahren erstmals dargestellte bis-Trimethylgermanylselenat ist eine farblose, unter Feuchtigkeitsausschluss stabile kristalline Verbindung. Der Ester löst sich unzersetzt in nahezu allen trockenen und protoneninaktiven Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 147-148°C, der Sublimationspunkt in einem Temperaturbereich von 130-140°C/1 Torr. Beide Aggregatzustandsänderungen verlaufen ohne Zersetzung.

bis-Trimethylgermanylselenat wird von Wasser verhältnismässig rasch unter Bildung von Trimethylgermanol bzw. Hexamethyldigermoxan und Selensäure zersetzt:



Die bei der formulierten Hydrolysereaktion gebildete freie Selensäure kann als starke zweibasige Säure durch acidimetrische Titration quantitativ erfasst oder durch Reduktion mit Schwefeldioxid in gravimetrisch bestimmbares, elementares Selen übergeführt werden. Diese Bestimmungen können zur schnellen, quantitativen Analyse des bis-Trimethylgermanylselenats herangezogen werden.

Tabelle 11: Analysenwerte für bis-Trimethylgermanylselenat
 $[(CH_3)_3GeO]_2SeO_2$; Molgew. = 378, 37

Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	Se (mg)	% Se gef.	% Se ber.
342, 1	18, 01	-	20, 78	20, 87
342, 1	-	71, 80	20, 99	20, 87
217, 3	11, 14	-	20, 24	20, 87
217, 3	-	44, 68	20, 56	20, 87

γ. Versuch zur Darstellung von Dimethylgermanylselenat durch
 Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Silberselenat

Analog der erfolgreichen Synthese von bis-Trimethylgermanylselenat durch Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silberselenat (vgl. B. 5. d. §1.) sollte bei Ersatz des Trimethylchlorgermans durch Dimethyldichlorgerman Dimethylgermanylselenat gebildet werden. Bei Verwendung von trockenem Benzol als Lösungsmittel und Variation der Reaktionstemperatur zwischen 20° und 60°C fand während eintägigem intensivem Rühren der Suspension jedoch keine Reaktion der beiden Komponenten im Sinne folgender Gleichung statt:



Das als Bodenkörper vorliegende Silberselenat blieb während der genannten Reaktionsdauer völlig unverändert. Auch waren keine mit einer Abscheidung von elementarem, rotem Selen verbundene Oxydationsreaktionen zu beobachten. Die destillative Aufarbeitung der nach Abfiltrieren vom Silbersalz erhaltenen klaren Benzollösung führte dann auch zur quantitativen Rückgewinnung des in die Reaktion eingesetzten Dimethyldichlorgermans. Somit war die Bildung von einem, dem Dimethylgermanylsulfat analogen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Dimethylgermanylselenat ausgeschlossen (Versuch 33).

Dieser negative Befund entspricht dem ebenfalls erfolglos verlaufenen Versuch, durch Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Silbersulfat bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel Dimethylgermanylsulfat darzustellen. Während dort aber ein Ersatz des unpolaren Lösungsmittels Benzol durch die wesentlich polareren Lösungsmittel Diäthyläther und Tetrahydrofuran zu einem, wenn

auch geringen Erfolg führte, versprach dieser Lösungsmittelwechsel für die hier beschriebene Reaktion keinerlei Vorteile, da ein oxydativer Angriff der Äther von Seiten des Silberselenats kaum auszuschliessen sein dürfte.

Abschliessend muss erneut festgestellt werden, dass Dimethyldichlorgerman im Gegensatz zum analogen Dimethyldichlorsilan und homologen Trimethylchlorgerman gegenüber Silbersalzen eine erstaunliche Inaktivität aufweist.

6. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der sechsten Nebengruppe des Periodensystems

a. Methylgermanylester der Chromsäure

α. Allgemeines

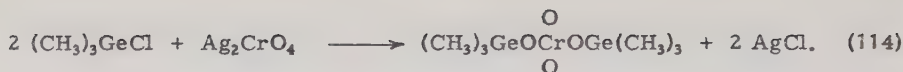
Von den Sauerstoffsäuren der Elemente der sechsten Gruppe des Periodensystems wurde nur die sich von der Oxydationsstufe +6 des ersten Elementes, des Chroms, ableitende Chromsäure hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Methylgermanylester zu bilden, näher untersucht. Die den einfachen Chromaten zugrundeliegende Chromsäure H_2CrO_4 ist zum Unterschied zur Schwefel- und Selensäure nur in verdünnter wässriger Lösung bekannt. Wohl untersucht und unter Normalbedingungen stabil sind dagegen eine grosse Anzahl ihrer Salze, darunter das Silberchromat, sowie ihr Anhydrid, das Chromtrioxid.

Während der Chromsäureester des Dimethylgermandiols, das Dimethylgermanylchromat, von E. G. ROCHOW und A. L. ALLRED bereits im Jahre 1955 erfolgreich synthetisiert wurde⁷⁰, ist der Chromsäureester des Trimethylgermanols, das bis-Trimethylgermanylchromat, bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Seine Darstellung schien uns sowohl durch die Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silberchromat als auch durch die Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Chromtrioxid möglich. Wie das Ergebnis der im folgenden ausführlich beschriebenen Versuche zeigt, waren beide Methoden erfolgreich.

β. bis-Trimethylgermanylchromat

β1. Trimethylchlorgerman und Silberchromat

Zum Zwecke der Darstellung des bisher unbekannten bis-Trimethylgermanylchromats wurde zu einer, auf 0°C abgekühlten Suspension von trockenem Silberchromat in wasserfreiem Benzol die der folgenden Gleichung entsprechende stöchiometrische Menge an Trimethylchlorgerman tropfenweise zugefügt:

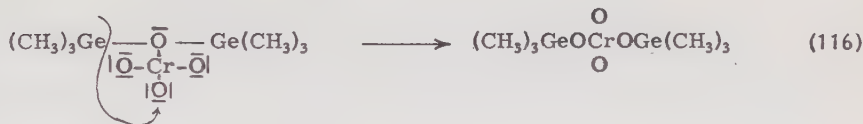


Während jeweils zweistündiger Reaktionsdauer bei 0°C und 25°C hatte sich das schwarze Silberchromat weitgehend zu weissem, flockigem Silberchlorid umgesetzt. Gleichzeitig hatte die organische Lösungsmittelphase eine intensive, für Chromatverbindungen charakteristische orangegelbe Farbe angenommen. Die nach Abdekantieren vom entstandenem Silberchlorid und nicht umgesetzten Silberchromat erhaltene klare benzolische Lösung wurde im folgenden bei Wasserstrahlvakuum und Zimmertemperatur eingedampft. Als Rückstand verblieben gelb bis braun gefärbte Kristalle, die zur Entfernung der noch anhaftenden Lösungsmittelreste längere Zeit bei einem Druck von 1 Torr auf 30°C erwärmt wurden. Von einer Probe dieses in 60proz. Ausbeute erhaltenen Rohprodukts wurde anschliessend der prozentuale Chromgehalt bestimmt, der erstaunlicherweise um nur 0,6 % von dem für bis-Trimethylgermanylchromat zu berechnenden theoretischen Wert abwich. Ein weiterer Anteil der rohen Substanz wurde einer vorsichtigen Vakuumdestillation unterworfen, wobei bei einer Heizbadtemperatur von 57-60°C die Kristalle zu einer schmutzigbraunen Flüssigkeit zusammenschmolzen, die bei 97-98°C/1 Torr zu sieden begann. Bei dieser Temperatur konnte über die Hälfte der zur Destillation verwendeten Substanzmenge in Form eines sehr schnell zu goldgelben Kristallen erstarrenden, klaren Kondensats erhalten werden. Der Rest der Verbindung hatte sich während der Destillation unter Abscheidung niederwertiger, grün bis schwarz gefärbter Chromoxide autoxydativ zersetzt. Im Gegensatz zum analogen bis-Trimethylsilylchromat verlief diese Autoxydation jedoch langsam und gezügelt und nicht explosionsartig^{85,86}. Trotzdem soll an dieser Stelle vor einem zu sorglosen Umgang mit grösseren Mengen des Trimethylgermanylchromats gewarnt werden. Die erhaltenen goldgelben Kristalle erwiesen sich als reinstes bis-Trimethylgermanylchromat, das sich bei 61°C unzersetzt verflüssigte und aus der Schmelze rasch und ohne jegliche Veränderung wieder auskristallisierte (Versuch 34).

β2. Hexamethyldigermoxan und Chromtrioxid

Die unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss und bei 0°C ausgeführte Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Chromtrioxid führte rasch und in quantitativer Ausbeute zu bis-Trimethylgermanylchromat. Die anschliessend durchgeführte Vakuumdestillation des Rohprodukts hatte die Isolierung von goldgelben Kristallen zur Folge, die sich als identisch mit dem durch Reaktion von

Trimethylchlorgerman mit Silberchromat erhaltenen Trimethylgermanylchromsäureester erwiesen (Versuch 45). Diese Reaktion entspricht in jeder Hinsicht den unter quantitativer Bildung von bis-Trimethylgermanylsulfat und bis-Trimethylgermanylselenat abgelaufenen Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit Schwefeltrioxid bzw. Selentrioxid. Der dort vorgeschlagene Reaktionsmechanismus sollte somit auch für den hier vorliegenden Fall gültig sein. Primär wird also wieder die Bildung eines Chromtrioxid-Addukts anzunehmen sein, welches sich sekundär unter Wanderung eines Trimethylgermanyl-Kations zum bis-Trimethylgermanylchromat umlagert:



β3. Eigenschaften des bis-Trimethylgermanylchromats

Durch Destillation erhaltenes reines Trimethylgermanylchromat stellt goldgelbe, nadelförmige Kristalle dar. Diese sind sehr hydrolyseempfindlich, zersetzen sich aber auch schon bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit langsam unter Dunkelfärbung. Diese Zersetzung unter Autoxydation verläuft bei Zimmertemperatur im Dunkeln langsam, bei intensiver Lichteinstrahlung jedoch beachtlich schnell. Der reine Ester schmilzt bei 61°C und siedet bei 97-98°C/1 Torr unzersetzt. Enthält er jedoch schon durch Spuren von durch autoxydativen Zerfall entstandenen niederwertigen Chromoxiden, so katalysieren diese bei der Schmelz- und Siedetemperatur den weiteren Zerfall der Verbindung.

Von überschüssigem Wasser wird Trimethylgermanylchromat rasch und quantitativ zu Chromsäure und Trimethylgermanol hydrolysiert:



Die jodometrische Bestimmung der durch Hydrolyse entstandenen Chromsäure ist für eine quantitative Analyse des Esters geeignet.

bis-Trimethylgermanylchromat löst sich in oxydationsunempfindlichen organi-

schen Lösungsmitteln gut und primär unzersetzt. Lichteinstrahlung und erhöhte Temperaturen bewirken jedoch auch einen langsamen autoxydativen Zerfall solcher Lösungen. Hat dieser einmal begonnen so schreitet er rasch voran.

Tabelle 12: Analysenwerte für bis-Trimethylgermanylchromat
 $[(CH_3)_3GeO]_2CrO_2$; Molgew. = 351, 42

Einwaage (mg)	n/10 $Na_2S_2O_3$ (ml)	% Cr gef.	% Cr ber.
142, 7	12, 16	14, 77	14, 80
60, 2	5, 35	15, 41	14, 80

b. Methylgermanylester der Molybdänsäure

Das in der sechsten Nebengruppe des Periodensystems auf das Chrom folgende Element Molybdän bildet in der Oxydationsstufe +6 die sich von der Molybdänsäure und ihren Kondensationsprodukten ableitenden Mono-, Hexa- und Dodekamolybdate. Gleichfalls zugänglich ist das der einfachen Molybdänsäure entsprechende Säureanhydrid, das Molybdäntrioxid, während die Säure selbst nur in wässriger Lösung bekannt ist und auch dort rasch unter Abgabe von Wasser in ihr Anhydrid zerfällt.

Über eine erfolgreiche Darstellung von Alkylestern der Molybdänsäure ist in der Fachliteratur nichts zu lesen. Auch verliefen die Versuche zur Darstellung eines bis-Trimethylsilylmolybdat durch Umsetzung von Trimethylchlorosilan mit Silbermolybdat sowie durch Einwirkung von Molybdäntrioxid auf Hexamethyldisiloxan erfolglos ⁷². Da ganz allgemein beim Übergang vom Trimethylchlorosilan zum analogen Trimethylchlorgerman eine Abnahme der Reaktionsbereitschaft der Verbindungen gegenüber Silbersalzen festzustellen ist, ist mit grosser Sicherheit anzunehmen, dass eine Synthese von bis-Trimethylgermanylmolybdat durch Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silbermolybdat nicht möglich sein wird.

Mehr Aussicht auf Erfolg verspricht dagegen die Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Molybdäntrioxid, da sich ersteres unter dem Einfluss von Säureanhydriden leichter aufspalten lässt als das analoge Hexamethyldisiloxan.

c. Methylgermanylester der Wolframsäure

Das letzte Element der sechsten Nebengruppe des Periodensystems, Wolfram, bildet ausser der nur im alkalischen, wässrigen Milieu beständigen Meta-wolframsäure H_2WO_4 auch noch die durch Kondensation aus ihr entstehenden Isopolywolframsäuren. Diese schwachen Wolframsauerstoffsäuren wurden nicht auf ihre Fähigkeit, Methylgermanylester zu bilden, untersucht, da angenommen werden muss, dass Ester des Typs $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{WO}_4$ und $(\text{R}_2\text{GeWO}_4)_x$ nicht existent sind. Dagegen sollten Alkylgermanoxywolframverbindungen der allgemeinen Formel $(\text{R}_3\text{GeO})_6\text{W}$, in Analogie zu den bereits bekannten Alkoxywolframderivaten $(\text{RO})_6\text{W}$ darzustellen sein. Verbindungen dieses Typs sind dann jedoch nicht mehr als Wolframsäureester von Methylgermanolen zu bezeichnen.

7. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems

a. Methylgermanylester der Salpetersäure

α . Allgemeines

Das erste Element der fünften Hauptgruppe des Periodensystems, Stickstoff, bildet in seinen Oxydationsstufen +1, +3 und +5 Sauerstoffsäuren, die sich vom Typ H_3NO_n bzw. HNO_{n-1} ableiten.

Die der höchsten und gleichzeitig stabilsten Oxydationsstufe +5 des Stickstoffs entsprechende Sauerstoffsäure, die Salpetersäure, ist in ihrer Orthoform H_3NO_4 nur in Form von Salzen beständig. Die freie Orthosäure geht unter Wasserabspaltung sofort in die Metasäure HNO_3 über. Als solche ist sie besonders durch ihre sauren und oxydierenden Eigenschaften charakterisiert. Die Oxydationskraft der Salpetersäure ist stark genug, um bei Einwirkung der Säure auf Organogermaniumverbindungen einen völligen oxydativen Abbau der Alkylgermaniumkonfiguration zu bewirken. In dieser Eigenschaft wird die Salpetersäure zusammen mit konzentrierter Schwefelsäure zur Aufbereitung von Organogermaniumverbindungen zum Zweck der Durchführung quantitativer Germaniumanalysen benutzt ⁴¹. Eine Darstellung von Methylgermanylsalpetersäureestern durch Umesterung von Methylchlorgermanen mit freier Salpetersäure ist somit ausgeschlossen. Ebenso scheidet die Synthese solcher Ester durch Spaltung entsprechender Methylgermoxane mit Distickstoffpentoxid, dem Anhydrid der Sal-

petersäure, aus, da sich dieses ausser durch seine gleichermassen hohe Oxydationskraft noch durch seine grosse Unbeständigkeit auszeichnet. Der einzige mögliche Weg, der zur erfolgreichen Darstellung solcher, bisher unbekannter Methylgermanylsalpetersäureester führen konnte, war somit die gut bewährte Methode der Umsetzung von Methylchlorgerman mit dem Silbersalz der entsprechenden Säure, dem Silbernitrat. Auf diesem Wege war die Darstellung von Trimethylgermanylnitrat gelungen.

β. Trimethylgermanylnitrat

β1. Trimethylchlorgerman und Silbernitrat

Bei der Darstellung von dem Trimethylgermanylnitrat analogem Trimethylsilylnitrat aus Trimethylchlorsilan und Silbernitrat ⁷² hatte sich gezeigt, dass Tetrahydrofuran das für diese Reaktion am besten geeignete Lösungsmittel war. Es wurde nachgewiesen, dass Tetrahydrofuran selbst bei Temperaturen von 0–20°C geringe Mengen an Silbernitrat löst, während Silberchlorid darin völlig unlöslich ist. Die Verwendung dieses Lösungsmittel bei der Darstellung von Trimethylgermanylnitrat durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silbernitrat sollte demnach auch den Vorteil bringen, dass auf Grund homogener Reaktion in kürzerer Zeitdauer höhere Ausbeuten erzielt werden können, als dies bei einer ausschliesslich heterogenen Reaktion der Fall gewesen wäre.

Die Umsetzung selbst wurde in der Weise durchgeführt, dass man zu einer Suspension von sorgfältigst getrocknetem und fein pulverisiertem Silbernitrat in reinstem, wasserfreien Tetrahydrofuran die von folgender Gleichung verlangte stöchiometrische Menge an Trimethylchlorgerman zutropfte:



Da das als Reaktionsprodukt erwartete Trimethylgermanylnitrat prinzipiell die Möglichkeit in sich birgt, durch innermolekulare Redoxreaktionen zu zerfallen, wurde die Umsetzung unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluss zunächst bei 0°C ausgeführt. Diese Vorsichtsmassregel erwies sich jedoch im weiteren als überflüssig, da der Ester, wie sich später zeigte, eine beträchtliche thermische Stabilität besitzt. Während dreistündiger gegenseitiger Einwirkung der beiden Komponenten wandelte sich das Silbernitrat teilweise in flockiges Silberchlorid um. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in üblicher Weise durch Abfiltrieren des Silbersalzniederschlags und Eindampfen der

Tetrahydrofuranlösung am Wasserstrahlvakuum bei 0°C führte zur Isolierung einer farblosen Flüssigkeit, welche sich als chloridfrei aber nitrathaltig erwies. Eine quantitative Analyse bestätigte das farblose Rohprodukt als in geringem Masse verunreinigtes Trimethylgermanylnitrat. Die Reinigung des Rohproduktes war durch Vakuumdestillation möglich gewesen, die ohne die geringste Zersetzungserscheinung verlief. Die Menge des reinen Trimethylgermanylnitrats entsprach einer Ausbeute von 36 % (Versuch 35).

β2. Eigenschaften des Trimethylgermanylnitrats

Trimethylgermanylnitrat stellt bei Normaldruck und Zimmertemperatur eine farblose und leichtbewegliche Flüssigkeit dar. Der Ester ist im Vergleich zum analogen Trimethylsilylnitrat, das unter diesen Bedingungen langsam in Stickoxyde und Hexamethyldisiloxan zerfällt ⁷², ausserordentlich stabil. Er kann bei Feuchtigkeitsausschluss lange Zeit unverändert aufbewahrt werden und selbst intensive Lichteinstrahlung tut der Stabilität der Verbindung keinen Abbruch. Diese Beständigkeitszunahme der Verbindung beim Übergang vom Trimethylsilylnitrat zum Trimethylgermanylnitrat lässt sich vielleicht auf folgende Weise erklären:

Die gegenüber Silicium geringere Elektronegativität des Germaniums führt zu einer weitgehenderen Polarisierung der Germanium-Sauerstoff-Bindung im Sinne einer höheren negativen Partialladung am Sauerstoff, als dies für die Silicium-Sauerstoff-Bindung angenommen werden kann. Dies hat zur Folge, dass die beiden freien Elektronenpaare des an das Metall gebundenen Sauerstoffs im Falle des Trimethylgermanylnitrats in höherem Masse zur Mesomeriestabilisierung des Nitratrestes herangezogen werden können, als dies beim analogen Trimethylsilylnitrat möglich ist. Diese Erhöhung der Mesomeriestabilisierung des Säurerestes dürfte nun für die beim Übergang vom Silylnitrat zum Germanylnitrat beobachtete Stabilitätszunahme und damit für die in gleicher Richtung abnehmende Tendenz zu intermolekularer N_2O_5 -Abspaltung verantwortlich zu machen sein.

Trimethylgermanylnitrat weist in allen oxydationsunempfindlichen, trockenen organischen Lösungsmitteln eine hohe Löslichkeit auf. Von protonenaktiven Flüssigkeiten wird die Verbindung jedoch augenblicklich zersetzt. So findet bei Zugabe des Esters zu einem Überschuss an Wasser schnelle und quantitative Hydrolyse statt, wobei es nach



zur Bildung von Trimethylgermanol und Salpetersäure kommt. Ist die Menge des Esters genau bekannt, so kann die acidimetrische Titration der entstandenen starken einbasigen Salpetersäure zu seiner Analyse herangezogen werden.

Trimethylgermanylnitrat erstarrt beim Abkühlen in flüssiger Luft spontan zu weissen, einheitlich nadelförmigen Kristallen, um sich bei langsamem Auftauen bei +5°C wieder zu verflüssigen.

Der reine Salpetersäureester des Trimethylgermanols besitzt einen Siedepunkt von 62°C/11 Torr und destilliert ohne sich dabei zu zersetzen.

Der Brechungsindex des Esters konnte zu $n_{18}^D = 1,4436$ ermittelt werden.

Tabelle 13: Analysenwerte für Trimethylgermanylnitrat
(CH₃)₃GeNO₃; Molgew. = 179,713

Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	% N gef.	% N ber.
100,0	5,18	7,26	7,79
141,7	7,63	7,54	7,79

b. Methylgermanyler der Orthophosphorsäure

α. Allgemeines

Wie das erste Element der fünften Hauptgruppe des Periodensystems, Stickstoff, bildet auch das in dieser Gruppe auf ihn folgende Element Phosphor eine ganze Reihe von Sauerstoffsäuren, darunter die Orthophosphorsauerstoffsäuren des Typs H₃PO_n und die Metaphosphorsauerstoffsäuren des Typs HPO_{n-1}, wobei n Werte von 2 bis 5 annehmen kann. Durch Kombination all dieser Phosphorsauerstoffsäuren mit den drei möglichen Methylgermanolen ist eine nahezu unübersehbare Zahl an Methylgermanyolphosphorsauerstoffsäureestern denkbar. Um diesem weiten Forschungsgebiet eine Begrenzung zu geben, beschränkten wir uns in dieser Arbeit ausschliesslich auf Untersuchungen über Trimethylgermanyler jener Phosphorsäuren, die sich von der höchsten und gleichzeitig stabilsten Oxydationsstufe +5 des Phosphors ableiten.

Während der erste Vertreter der Verbindungsklasse der Trialkylphosphate, das Triäthylphosphat, bereits im Jahre 1849 synthetisiert werden konnte⁸⁷ und Trialkylsilylphosphate seit 1944 bekannt sind⁸⁸, gibt es in der Literatur bisher noch keinen Hinweis für die Existenz eines Organogermaniumphosphats. Das von uns dargestellte tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat sowie das als Nebenprodukt dabei entstehende Trimethylgermanyl-metaphosphat stellen somit die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse der Organogermaniumphosphate dar.

β. Trimethylgermanyl-orthophosphat

Die Darstellung von tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat gelang sowohl durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silber-orthophosphat als auch durch Aufspaltung des P_4O_{10} -Gerüsts mit Hexamethyldigermoxan. Eine Synthese der Verbindung durch Umesterung von Trimethylchlorgerman, dem Chlorwasserstoffsäureester des Trimethylgermanols, mit wasserfreier Phosphorsäure wurde nicht untersucht. Es ist jedoch zu erwarten, dass die Reaktion im Prinzip analog der Darstellung von tris-Trimethylsilyl-orthophosphat^{72,73,89,91} unter Bildung des Orthophosphorsäureesters des Trimethylgermanols nach



verläuft, wenngleich in diesem Falle mit niedrigeren Ausbeuten zu rechnen sein dürfte.

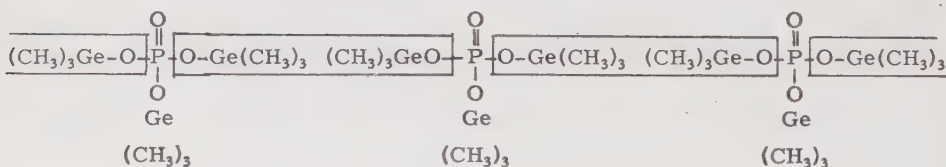
β1. Trimethylchlorgerman und Silber-orthophosphat

Absolut trockenes Silber-orthophosphat, dargestellt aus Silbernitrat und sekundärem Natriumphosphat⁹², reagiert bei Verwendung inerte organischer Lösungsmittel wie Benzol oder Cyclohexan mit stöchiometrischen Mengen an Trimethylchlorgerman nach

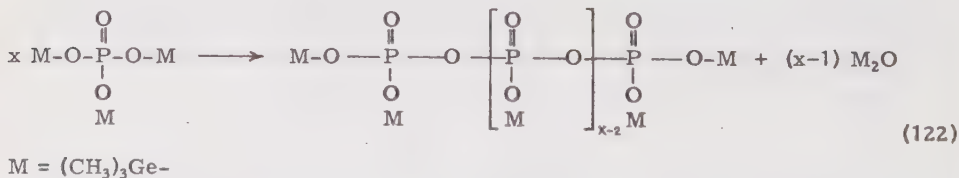


unter Bildung von tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat. Bereits nach fünf-stündiger Reaktionsdauer bei 25°C und abschliessend bei 50°C war eine deutliche Aufhellung des Bodenkörpers, verursacht durch die Abscheidung von weissem Silberchlorid, festzustellen. Die während genannter Umsetzungsdauer beobachtete stetige Abnahme der Chloridkonzentration der organischen Lösungsmittelphase liess auf einen 80-85proz. Reaktionsablauf gemäss Gleichung (121) schliessen.

chung (121) schliessen. Nach dem Abfiltrieren des Silbersalzniederschlags wurden das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Trimethylchlorgerman am Wasserstrahlvakuum bei 35°C/12 Torr entfernt. Zurück blieb als einzige unter diesen Bedingungen noch nicht flüchtige Reaktionskomponente rohes tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat. Dieses Rohprodukt liess sich anschliessend durch Destillation reinigen, wobei der reine Ester in Form einer klaren, farblosen und ziemlich schwerbeweglichen Flüssigkeit bei 102-103°C/1,5 Torr isoliert werden konnte, die bei 37°C zu weissen, nadelförmigen Kristallen erstarrt. Als undestillierbarer Rückstand verblieben geringe Mengen eines hochviskosen polymeren Substanzgemisches, welches in inerten organischen Lösungsmitteln nur noch eine begrenzte Löslichkeit zeigte und einen Phosphatgehalt aufwies, der mit 12,5 % zwischen dem für tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat mit 6,91 % und dem für Trimethylgermanyl-metaphosphat mit 15,75 % berechneten theoretischen Wert lag. Diesen Eigenschaften entsprechend war anzunehmen, dass es sich bei dem polymeren Rückstand um Kettenmoleküle unterschiedlicher Länge handelte, die während der Destillation des Orthoesters aus diesem durch intermolekulare Kondensation im Sinne einer Abspaltung von Hexamethyldigermoxan nach



entstanden sind. Die Summengleichung dieser Kondensationsreaktion wäre somit auf folgende Art zu formulieren:



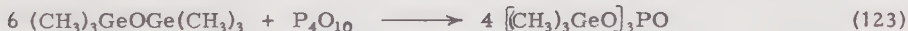
Diese Kettenmoleküle entsprechen dann in ihrem Mittelteil der Struktur des Trimethylgermanyl-metaphosphats, während sie an den Enden bis-Trimethylgermanyl-phosphat-Reste tragen.

War die Entstehung des Destillationsrückstandes wirklich auf diese Weise zu denken, so sollte sich während der Destillation des Orthoesters auch die entsprechende Menge an Hexamethyldigermoxan in der tiefgekühlten Vorschaltfalle kondensiert haben. Dass dies tatsächlich der Fall war, bewies der einheitliche Siedepunkt des Kondensats von $137,5^{\circ}\text{C}/735$ Torr (vgl. K_{PLit} , für Hexamethyldigermoxan = 138°C). Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die geringen Mengen an polymerem Destillationsrückstand keine Isolierung von Produkten bestimmten Kondensationsgrades zulassen (Versuch 36).

ß2. Hexamethyldigermoxan und Phosphorpentoxid

Ein weiterer Weg zur Darstellung von tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat in präparativen Mengen eröffnete sich durch die Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Phosphorpentoxid.

Tropfte man unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluss zu frisch sublimiertem Phosphorpentoxid die von nachstehender Gleichung (123) verlangte stöchiometrische Menge an Hexamethyldigermoxan, so liess sich feststellen, dass sich das Phosphoroxid bereits bei Zimmertemperatur innerhalb kürzester Zeit rückstandslos auflöste:



Die dann vorliegende homogene, sirupöse Flüssigkeit wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch längere Zeit bei einer Badtemperatur von 100°C intensiv gerührt und anschliessend einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Dabei konnte als Hauptprodukt bei $102^{\circ}\text{C}/1$ Torr reines tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat isoliert werden. Die Ausbeute betrug 62 %. Als Destillationsrückstand verblieb eine geringe Menge eines polymeren Germanylphosphats, dessen Phosphorgehalt von 16,9 % selbst den für Trimethylgermanylmetaphosphat zu berechnenden Wert von 15,75 % überstieg. Die Bildung dieses polymeren Rückstandes ist wohl so zu denken, dass ein gewisser Prozentsatz der P_4O_{10} -Käfig-Moleküle unter dem Einfluss des Hexamethyldigermoxans nur an ein oder zwei P-O-P-Bindungen aufgebrochen wurde und dass sich diese niederen Metasäure-Ester weiter unter intermolekularer Hexamethyldigermoxan-Abspaltung zu einem Raumnetz kondensiert haben (Versuch 46).

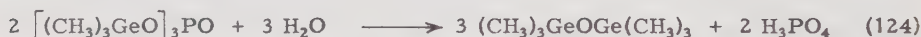
ß3. Eigenschaften des tris-Trimethylgermanyl-orthophosphats

Das nach den beiden vorstehend beschriebenen Methoden in guten Ausbeuten zugängliche tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat stellt bei Normalbedingungen eine weisse, nadelförmig kristalline Verbindung dar, die in allen protoneninaktiven Lösungsmitteln, wie Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther, in hohem Masse und ohne Zersetzung löslich ist.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 37°C.

Die Destillation des Esters bei 102-103°C/1 Torr ist von geringfügiger Zersetzung begleitet, wobei es unter intermolekularer Hexamethyldigermoxan-Abspaltung zur Bildung von polymeren Germanylmetaphosphaten kommt (vgl. Seite 68). Dieser Kondensationsreaktion unterliegen jedoch nie mehr als maximal 10 % des Orthoesters.

Von Wasser wird tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat, im Gegensatz zu der sonst im allgemeinen mit mässiger Geschwindigkeit ablaufenden Hydrolyse von Germanylestern, augenblicklich unter Bildung von Hexamethyldigermoxan und Phosphorsäure verseift:



Die potentiometrische Titration der gebildeten Phosphorsäure mit eingestellter Natronlauge oder deren gravimetrische Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat ergeben einen einfachen Weg zur Analyse des Esters.

Tabelle 14: Analysenwerte für tris-Trimethylgermanyl-orthophosphat
 $\left[(\text{CH}_3)_3\text{GeO} \right]_3\text{PO}$; Molgew. = 448,08

Einwaage (mg)	n/10 NaOH potent. Titr. (ml)	Mg ₂ P ₂ O ₇ (mg)	% P gef.	% P ber.
187,1	12,39	-	6,84	6,91
136,5	-	325,68	6,64	6,91
115,9	-	299,02	7,18	6,91
178,3	11,33	-	7,01	6,91

c. Methylgermanylester der Dichlorphosphorsäure

α. Allgemeines

Wenden wir zunächst unsere Aufmerksamkeit den Vertretern der den Methylgermanyl-chlorphosphorsäureestern analogen Verbindungsklassen der Alkyl- und Alkylsilyl-halogenphosphate zu. Bei Durchsicht der einschlägigen Literatur zeigt sich, dass die Alkylester von Halogenphosphorsäuren schon seit längerer Zeit wohlbekannte Verbindungen sind, die auf Grund ihrer hohen Reaktivität zu zahlreichen Umsetzungen herangezogen werden konnten ⁹³.

Über Darstellung und Eigenschaften von Alkylsilylhalogenphosphaten liegen dagegen erst seit den letzten vier Jahren ausführliche Berichte vor. So gelang die Synthese des Dichlorphosphorsäureesters des Trimethylsilanols sowohl durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Trimethyl-diphenylmethoxysilan ⁹⁴:



als auch durch Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit Phosphoroxychlorid bzw. Pyrophosphorylchlorid ⁹⁵



Über die Existenz eines Methylgermanylesters einer Halogenphosphorsäure ist bislang nichts bekannt geworden. Das von uns im Verlauf dieser Arbeit synthetisierte Trimethylgermanyl-dichlorophosphat ist somit der erste Vertreter der Verbindungsklasse der Halogenphosphorsäureester der Methylgermanole.

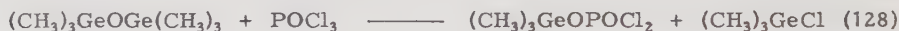
β. Trimethylgermanyl-dichlorophosphat

β1. Spaltung von Hexamethyldigermoxan mit Phosphoroxychlorid

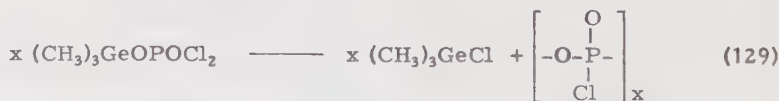
Säurechloride reagieren mit Hexamethyldigermoxan ganz allgemein unter Aufbrechen der Germanium-Sauerstoffbindung und Abspaltung von Trimethylchlorgerman. Während so die Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit Vanadinoxychlorid und Aluminiumchlorid, selbst unter den mildesten Bedingungen, immer unter Abspaltung beider Trimethylgermanylgruppen in Form von Trimethylchlorgerman und gleichzeitiger Bildung von polymeren Oxychloriden

verliefen, war jedoch im Falle der Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Phosphoroxychlorid eine Isolierung des unter Abspaltung von nur einem Mol Trimethylchlorgerman im Primärschritt der Reaktion gebildeten Dichlorphosphorsäureesters des Trimethylgermanols möglich gewesen. Aber auch hier lehrte das negative Ergebnis unseres ersten Versuches, dass dieser Ester nur eine geringe thermische Stabilität besitzt und in Analogie zu den oben erwähnten Reaktionen bei Temperaturen zwischen 70 und 90°C unter Abspaltung eines weiteren Mols Trimethylchlorgerman zu polymerer Metachlorphosphorsäure zerfällt.

Dieser erste Versuch zur Synthese des Dichlorphosphorsäureesters wurde in der Weise durchgeführt, dass die beiden Ausgangsverbindungen, Hexamethyldigermoxan und Phosphoroxychlorid unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss in genau äquimolaren Mengen zur Umsetzung gebracht wurden. Dabei wurde zur Erzielung eines möglichst quantitativen Reaktionsablaufs im Sinne folgender Gleichung:



die niedrigst siedende Komponente des Reaktionsgemisches, das als Nebenprodukt entstehende Trimethylchlorgerman, fortlaufend bei 96,5°C destillativ aus dem Gleichgewicht entfernt. Entgegen unseren Erwartungen entsprach jedoch das während einstündiger Reaktionsdauer flüchtig gegangene Trimethylchlorgerman in seiner Quantität nicht der Abspaltung von nur einer Trimethylgruppe des Hexamethyldigermoxans, sondern sie entsprach in Bezug auf eingesetztes Germoxan genau der doppelt molaren Menge. Diese Tatsache war der deutliche Beweis dafür, dass mit der Siedetemperatur des Trimethylchlorgermans bereits die thermische Stabilitätsgrenze des Esters überschritten worden war und sich dieser weiter unter Abspaltung von Trimethylchlorgerman nach



zersetzt haben muss. Die in dieser Gleichung als weiteres Zerfallsprodukt formulierte Metachlorphosphorsäure blieb im Reaktionskolben als zähe, milchigtrübe Flüssigkeit zurück. (Versuch 54).

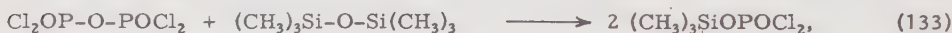
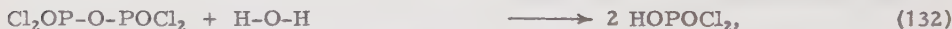
Belehrt über die im Vergleich zur analogen Siliciumverbindung⁹⁵ erheblich geringere thermische Stabilität des Trimethylgermanyldichlorphosphorsäure-

β2. Hexamethyldigermoxan und Pyrophosphorylchlorid

Auf Grund der Beobachtung, dass die P-O-P-Bindung des Pyrophosphorylchlorids, auch Diphosphorsäure-tetrachlorid bezeichnet, wesentlich leichter hydrolytisch aufgespalten wird als dessen P-Cl-Bindungen, gelang H. GRUNZE erstmals die Darstellung von reiner, freier Dichlorphosphorsäure ^{96, 97} (Gleichung 132).

In gleicher Weise führte die Solvolyse des Pyrophosphorylchlorids mit Hexamethyldisiloxan ⁹⁵ unter alleiniger Aufspaltung der P-O-P-Bindung in quantitativer Ausbeute zum Trimethylsilylester der Dichlorphosphorsäure (Gleichung 133).

Es lag deshalb nahe anzunehmen, dass auch Hexamethyldigermoxan zu einer analogen selektiven Spaltung des Pyrophosphorylchlorids fähig ist. Diese Erwartung wurde auch voll bestätigt gefunden (Versuch 56). Pyrophosphorylchlorid, welches sowohl durch Umsetzung von Phosphorpentoxyd mit Phosphoroxychlorid ⁹⁸ im Bombenrohr bei 200°C als auch aus Phosphorpentoxyd und Phosphorpentachlorid ⁹⁹ bei 110°C dargestellt werden kann, reagierte mit äquimolaren Mengen an Hexamethyldigermoxan unter ausschliesslicher und quantitativer Bildung von Trimethylgermanyl-dichlorophosphat (Gleichung 134)¹⁰⁰:



β3. Eigenschaften des Trimethylgermanyl-dichlorophosphats

Trimethylgermanyl-dichlorophosphat stellt eine weisse, kristalline Verbindung dar, die unter Normalbedingungen bei Feuchtigkeitsausschluss völlig stabil ist und lange Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden kann.

Die Verbindung schmilzt bei 61°C zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen in einem Temperaturbereich von 80-100°C zersetzt (Gleichung 129). Beim Schmelzen selbst findet jedoch noch kein Zerfall statt.

Der Dichlorphosphorsäureester kann im Vakuum bei einem Druck von 1 Torr ohne Zersetzung sublimiert werden, wobei die Sublimationstemperatur zwischen 55-65°C/1 liegt.

Während die Verbindung in allen trockenen, inerten organischen Lösungsmitteln unverändert und in hohem Masse löslich ist, wird sie von protonenaktiven Substanzen sofort angegriffen. So wird der Ester von einem Überschuss an Wasser in primärer Reaktion augenblicklich zu Hexamethyldigermoxan und Dichlorphosphorsäure verseift. Die weitere hydrolytische Spaltung der Dichlorphosphorsäure, die letztlich zur Bildung von Salzsäure und Phosphorsäure führt, verläuft dagegen langsamer, kann aber durch Erwärmen der wässrigen Lösung erheblich beschleunigt werden. Folgende Gleichung gibt den Gesamtablauf der Hydrolysereaktion wieder:



Zur Analyse der Verbindung kann die gebildete Salzsäure argentometrisch, die entstandene Phosphorsäure in Form des Magnesiumpyrophosphats gravimetrisch bestimmt werden. Die bei weitem einfachste und schnellste Analysenmethode ist jedoch die gemeinsame Bestimmung der beiden Säuren durch potentiometrische Titration.

Tabelle 15: Analysenwerte für Trimethylgermanyldichlorophosphat
(CH_3)₃GeOPOCl₂; Molgew. = 251,595

Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	n/10 AgNO ₃ (ml)	Mg ₂ P ₂ O ₇ (mg)	% P gef.	% Cl gef.
89,4	-	7,13	-	-	28,28
39,3	-	3,12	-	-	28,15
189,3	{ 2·7,60 3·7,60	-	-	-	28,47
		-		12,44	-
112,5	-	-	51,70	12,79	-
98,2	-	-	42,30	11,99	-
Theoretische Werte für (CH_3) ₃ GeOPOCl ₂ :				12,31	28,19

d. Methylgermanylester der Arsensäure

α. Allgemeines

Das auf Stickstoff und Phosphor in der fünften Gruppe des Periodensystems folgende Element Arsen bildet zwei Sauerstoffsäuren, die arsenige Säure H_3AsO_3 und die Arsensäure H_3AsO_4 . Beide Säuren sind nicht in freier Form bekannt. Beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen erhält man an ihrer Stelle die ihnen entsprechenden Säureanhydride, das Arsentrioxid As_2O_3 und das Arsenpentoxid As_2O_5 . Während das sich von der höchsten Oxydationsstufe +5 des Arsens ableitende Arsenpentoxid ein reines Säureanhydrid darstellt, weist das Arsentrioxid, in dem das Element in der Oxydationsstufe +3 vorliegt, schon deutlich amphotere Eigenschaften auf. Die Arsensäure ist somit im Vergleich zur sehr schwachen arsenigen Säure die stärkere Sauerstoffsäure, ohne dabei jedoch die Säurestärke der homologen Phosphorsäure zu erreichen. Auf Grund der im Verlauf dieser Arbeit gewonnenen Erfahrung, dass Bildungstendenz und Stabilität von Methylgermanylestern anorganischer Sauerstoffsäuren direkt von der Stärke der dem Ester zugrunde liegenden Säure abhängig sind, war zu erwarten, dass Methylgermanylarsenate beständige Verbindungen sind, jedoch die Existenz eines Methylgermanylarsenits in Frage gestellt sein dürfte. Demzufolge galt unser weiteres Interesse ausschliesslich den erfolgversprechenden Versuchen zur Darstellung eines Methylgermanylesters der Arsensäure.

β. Trimethylgermanyl-orthoarsenat ¹⁰¹

Ein kurzer Streifzug durch die chemische Fachliteratur zeigt deutlich, dass den Alkylderivaten des Arsens seit langer Zeit beständiges, reges Interesse entgegengebracht wird und dass das Gebiet der Organoarsenverbindungen wohl eines der am besten durchforschten Teilgebiete der Organometallchemie darstellt. So sind auch Alkylester der Arsensäure ^{102,103} altbekannte Verbindungen, die bereits in den Jahren 1867 und 1870 erstmals isoliert werden konnten.

Die erste kurze Mitteilung über eine erfolgreiche Darstellung eines Alkylsilyl-esters erschien dagegen erst im Jahre 1959 ¹⁰⁴.

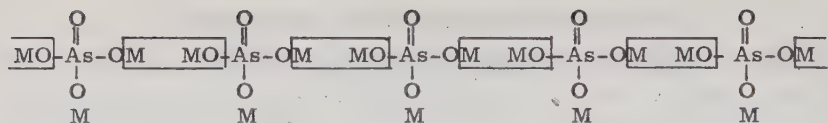
Wie schon einleitend erwähnt, liegen bisher keine Berichte über die Existenz eines Alkylgermanylesters der Arsensäure vor. Die Darstellung der ersten Verbindung dieser Art, des Trimethylgermanyl-orthoarsenats, gelang uns sowohl durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silberorthoarsenat als auch durch Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Arsenpentoxid.

β1. Trimethylchlorgerman und Silberorthoarsenat

Sorgsam getrocknetes Silberorthoarsenat, dargestellt aus sekundärem Natriumarsenat und Silbernitrat ^{105,106}, wurde in wasserfreiem Benzol suspendiert und mit der dreifach molaren Menge an Trimethylchlorgerman versetzt. Intensives Rühren und Erwärmen des Reaktionsgemisches bis zur Siedetemperatur des Benzols sollten die Einstellung des Gleichgewichtes der in folgender Gleichung formulierten heterogenen Reaktion beschleunigen:



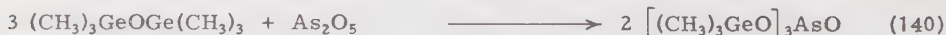
Die während vierstündiger Reaktionszeit beobachtete, nur sehr geringe Aufhellung des ursprünglich schokoladebraunen Bodenkörpers, die durch Abscheidung von Silberchlorid verursacht wurde, bestätigte zwar einen Reaktionsablauf im Sinne obiger Gleichung, liess aber keine hohen Ausbeuten erwarten. Auch durch Verlängerung der Umsetzungsdauer war keine weitere Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Arsensäureesters zu erreichen gewesen; die Trimethylchlorgerman-Konzentration der organischen Lösungsmittelphase blieb nach einer anfänglichen Abnahme um 40 % in der ersten Stunde der Reaktion unverändert konstant. Nach dem Abfiltrieren der Silbersalze und nach dem Entfernen des Lösungsmittels sowie des nicht umgesetzten Trimethylchlorgermans bei 25°C/1 Torr blieb eine Flüssigkeit zurück, die nach kurzem Abschrecken in flüssiger Luft zu weissen Kristallen erstarrte, welche sich bei Zimmertemperatur nur noch teilweise verflüssigten. Die Reinigung dieses Rohprodukts erfolgte durch Vakuumdestillation, wobei etwa drei Viertel der Substanz konstant bei 130-131°C/1,5 Torr übergingen. Die im Auffanggefäss kondensierte klare Flüssigkeit, reinstes tris-Trimethylgermanyl-orthoarsenat, kristallisierte innerhalb kurzer Zeit zu langen, weissen Kristallen. Als Destillationsrückstand war eine gelbe, ölige Flüssigkeit zurückgeblieben, die sich bei noch höheren Temperaturen im Vakuum unter Abgabe einer flüchtigen Komponente weiter zersetzte und sich letztlich zu einer zähen, glasigen Masse verfestigte. Der für dieses Polymerisat ermittelte Arsengehalt von 29,7 % liegt nahe dem für Trimethylgermanyl-metaarsenat berechneten Wert von 31,13 %. Die bei der Destillation in der gekühlten Vorschaltfalle kondensierten Hexamethyldigermoxan-Anteile waren der Beweis dafür, dass dieser polymere Metasäureester durch intermolekulare Kondensation aus dem Orthoarsensäureester entstanden sein muss:



Während sich bei der Vakuumdestillation des analogen tris-Trimethylgermanyl-orthophosphats nur maximal 10 % der Verbindung zu Trimethylgermanyl-metaphosphat zersetzte, erreichte diese Kondensationsreaktion in dem hier beschriebenen Fall ein Ausmass von 15-25 % bezogen auf eingesetztes Rohprodukt. Die grosse Stabilität des Orthoarsensäure-trimethylgermanylesters bei Normalbedingungen zeigt deutlich, dass die Bedingungen für eine intermolekulare Kondensation nur bei der Destillation gegeben sind. Eine Isolierung von niedermolekularem, ringförmigen Trimethylgermanyl-metaarsenat war nicht gelungen (Versuch 37).

β2. Hexamethyldigermoxan und Arsenpentoxid

Im Hinblick auf die erfolgreiche Darstellung von Trimethylgermanyl-orthophosphat durch Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Phosphorpentoxid (vgl. Seite 69) war es interessant, zu untersuchen, ob sich Hexamethyldigermoxan auch mit Arsenpentoxid unter Bildung des Orthoarsensäure-trimethylgermanylesters umsetzen würde. Bei dieser Reaktion müssten durch einen Angriff des Hexamethyldigermoxans auf das raumvernetzte Arsenpentoxid dessen As-O-As-Bindungen sukzessive aufgespalten werden, wobei als Reaktionszwischenprodukte Trimethylgermanyl-metaarsenate verschiedenen hohen Polymerisationsgrades zu formulieren wären:



Beim Zusammengeben der beiden Reaktionspartner in genau dem von Gleichung (140) verlangten Molverhältnis war erst nach langdauerndem Rückflusskochen

die Auflösung geringer Arsenpentoxidanteile zu erkennen gewesen. Die destillative Aufarbeitung der nach dem Abfiltrieren von ungelöst gebliebenem Arsenpentoxid erhaltenen, klaren Lösung führte zur Isolierung von reinem Trimethylgermanyl-orthoarsenat in Ausbeuten von maximal 20 % d. Th. . Der Orthoester war völlig identisch mit dem aus Trimethylchlorgerman und Silberorthoarsenat gewonnenen Produkt, was Siedepunkt, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt eindeutig bewiesen.

Bei der Vakuumdestillation waren geringe Mengen einer milchig trüben, sehr zähen Masse zurückgeblieben, deren Arsengehalt den für reines Trimethylgermanyl-metaarsenat zu berechnenden Wert noch um 8-10 % überstieg. Dieser Tatbestand lässt sich wohl so deuten, dass neben den bei der Destillation durch teilweise Zersetzung des Orthoesters entstandenen Kondensationsprodukten (vgl. Seite 78) noch Bruchstücke räumlichvernetzten Arsenpentoxids vorliegen, die durch unregelmässige Absättigung ihrer Moleküleenden mit Trimethylgermanylgruppen ihre Löslichkeit im nicht umgesetzten Hexamethyldigermoxan erhielten (Versuch 47).

γ. Eigenschaften des Trimethylgermanyl-orthoarsenats

Der nach den beiden vorstehend beschriebenen Verfahren erstmals dargestellte Trimethylgermanyl-orthoarsensäureester ist unter Normalbedingungen eine stabile, kristalline Verbindung. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit ist der Ester lange Zeit ohne Veränderung aufzubewahren.

Bei 46-47°C schmilzt die kristalline Verbindung, ohne sich dabei zu zersetzen, zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder rasch und vollkommen kristallisiert.

Der reine Ester besitzt einen Siedepunkt von 130-131°C/1,5 Torr. Bei der Destillation ist jedoch mit einer Zersetzung von 15-25 % des Orthoesters zu rechnen. Unter intermolekularer Abspaltung von Hexamethyldigermoxan kommt es dabei zur Bildung polymerer Trimethylgermanyl-metaarsensäurederivate (vgl. Seite 78).

Trimethylgermanyl-orthoarsenat ist in inerten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Von protonenaktiven Substanzen wird die Verbindung jedoch rasch solvolytisch angegriffen.

Die Reaktion mit Wasser führt so zu quantitativer Hydrolyse des Esters unter Bildung von Hexamethyldigermoxan und freier Arsensäure:



Die quantitative Überführung der Arsensäure in schwerlösliches Magnesium-ammoniumarsenat kann zur Analyse des Esters herangezogen werden ¹⁰⁷. Auch ist eine jodometrische Bestimmung der freien Arsensäure möglich ¹⁰⁶.

Tabelle 16: Analysenwerte für tris-Trimethylgermanylorthoarsenat
 $[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{AsO}$; Molgew. = 492,025

Einwaage (mg)	n/10 KJ ₃ (ml)	Mg ₂ As ₂ O ₇ (mg)	% As gef.	% As ber.
468,7	-	149,10	15,35	15,22
271,9	-	84,57	15,01	15,22
101,6	4,19	-	15,50	15,22
119,9	4,89	-	15,32	15,22

8. Methylgermanylester der Sauerstoffsäuren von Elementen der fünften Nebengruppe des Periodensystems

a. Methylgermanylester der Orthovanadinsäure

α. Allgemeines

Die chemisch stabilsten Verbindungen der Elemente der fünften Nebengruppe des Periodensystems, des Vanadins, Niobs und Tantals leiten sich von deren höchster Oxydationsstufe, der Oxydationsstufe +5 ab. Das einzige dieser drei Elemente, welches in dieser Wertigkeitsstufe zur Bildung einer monomeren Sauerstoffsäure befähigt ist, ist das Vanadin. Ist auch die Orthovanadinsäure H_3VO_4 selbst nicht in freier Form bekannt und nur in wässrig-alkalischem Milieu beständig, so sind doch ihre Salze, die Orthovanadate, und ihr Anhydrid, das Vanadinpentoxid, wohl definierte, stabile Verbindungen. Im Gegensatz dazu sind von den Elementen Niob und Tantal weder Sauerstoffsäuren noch Salze analoger Zusammensetzung bekannt. Demzufolge sind nur Versuche zur Darstellung von Methylgermanylestern der monomeren Orthovanadinsäure sinnvoll und erfolversprechend, während die Darstellung eines Methylgermanylniobats- oder tantalats nicht möglich sein wird.

In vollem Einklang mit dieser letzten Feststellung steht die Tatsache, dass von den analogen Alkyl- und Alkylsilylestern nur die Ester der Vanadinsäuren in

der Literatur beschrieben sind ^{104,108-112}, nicht dagegen Ester einer Niob- oder Tantal-sauerstoffsäure. Die von diesen beiden Elementen lediglich bekannten Alkoxy- und Alkylsiloxyverbindungen des Typs $(RO)_5Me$ und $(R_3SiO)_5Me$ ($Me = Nb, Ta$) ¹¹³ können weder als Ester noch als Metallalkoholate bzw. Metallsilanolate aufgefasst werden, sondern stellen eine eigene, abgeschlossene Verbindungsklasse dar.

Unsere Versuche zur Darstellung eines Alkylgermanyl-orthovanadats führten zur erfolgreichen Isolierung des einfachsten Vertreters dieser Reihe, zur Isolierung des bisher unbekannten tris-Trimethylgermanylvanadats.

β. Trimethylgermanyl-orthovanadat

Zur Darstellung des tris-Trimethylgermanyl-orthovanadats konnten jene Methoden, die bei der Synthese der analogen Trimethylgermanylester der Orthophosphorsäure und der Orthoarsensäure zum Ziele führten, ebenfalls erfolgreich herangezogen werden. Es waren dies die altbewährte Methode der Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit dem Silbersalz der entsprechenden Säure, in diesem Falle mit Silberorthovanadat, sowie die Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit dem jeweiligen Säureanhydrid, hier mit dem Vanadinpentoxid.

Während das dazu benötigte Vanadinpentoxid käuflich zu erwerben ist, musste das Silberorthovanadat selbst hergestellt werden. Es wurde nach verschiedenen Verfahren in guten Ausbeuten und hoher Reinheit zugänglich ¹¹⁴⁻¹¹⁶.

β1. Trimethylchlorgerman und Silberorthovanadat

Die Umsetzung von Silberorthovanadat mit Trimethylchlorgerman sollte nach folgender Gleichung



unter Abscheidung von Silberchlorid zur Bildung von tris-Trimethylgermanyl-orthovanadat führen.

Bei der Durchführung des Versuches wurde zur Suspension des peinlichst getrockneten und feinpulvrisierten Silberorthovanadats in wasserfreiem Benzol die dreifach molare Menge an frisch destilliertem Trimethylchlorgerman langsam zuge tropft. Die beiden Komponenten reagierten trotz der weitgehend heterogenen Verhältnisse erstaunlich rasch und stark exotherm. Als sichtbare Zeichen für einen Reaktionsablauf in der durch obige Gleichung angegebenen Richtung waren eine fortschreitende Aufhellung und eine deutliche Strukturveränderung des ur-

sprünghing gelbbraunen und körnigen Bodenkörpers zu beobachten gewesen. Beide Erscheinungen waren auf die Abscheidung von schmutzig-weissem, flockigem Silberchlorid zurückzuführen.

Es zeigte sich, dass die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes bei Zimmertemperatur bereits nach zwei bis drei Stunden erreicht war und dass eine Verlängerung der Umsetzungsdauer über diese Zeit hinaus keine weitere Ausbeuterhöhung mehr zur Folge hatte. Nach der Abtrennung des Silbersalzniederschlags und der Entfernung des Lösungsmittels sowie der nicht umgesetzten Trimethylchlorgerman-Anteile bei 20°C/1 Torr blieb der rohe Trimethylgermanylothovanadinsäureester als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit zurück. Auf eine weitere Reinigung durch Vakuumdestillation musste verzichtet werden, da sich der Ester bei ~130°C/1 Torr unter Abgabe von Hexamethyldigermoxan quantitativ zu braunem Trimethylgermany-metavanadat zersetzt:

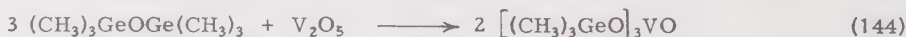


Die ausserordentlich hohe Löslichkeit des Esters in allen inerten organischen Lösungsmitteln und seine grosse Feuchtigkeitsempfindlichkeit machten auch eine Reinigung durch Umkristallisieren unmöglich. Man war deshalb gezwungen, Vanadinegehalt und Schmelzpunkt am ungereinigten Rohprodukt zu bestimmen. Da jedoch bei der Darstellung des Esters nur absolut reine Ausgangssubstanzen verwendet wurden und unter den gewählten Reaktionsbedingungen weder unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen noch ein Zerfall des Orthoesters nach Gleichung (143) stattfindet, war es nicht weiter verwunderlich, dass sich die Höhe der Verunreinigung auf nur 0,6 % belief. Auch war das Rohprodukt ohne jede Schwierigkeit zur Kristallisation zu bringen. Der Schmelzpunkt selbst war jedoch nicht allzu scharf und zog sich über ein Temperaturintervall von -17 bis -14°C hin.

Die Ausbeuten der Reaktion liegen in einer Höhe von 60-70 % d. Th. (Versuch 38).

β 2. Hexamethyldigermoxan und Vanadinpentoxid

Zur Darstellung von tris-Trimethylgermanylothovanadat aus Hexamethyldigermoxan und Vanadinpentoxid nach



wurde das heterogene Reaktionsgemisch der beiden Komponenten zwei Tage lang bei der Siedetemperatur des Germoxans intensiv gerührt. Da das tris-

Trimethylgermanyl-orthovanadat weder durch Destillation noch durch Umkristallisation von Nebenprodukten oder Verunreinigungen befreit werden kann (vgl. Seite 82), musste man darauf bedacht sein, den Orthoester als alleiniges Reaktionsprodukt zu erhalten; das heisst, man musste versuchen, das bei der Umsetzung als Reaktionszwischenprodukt entstehende Trimethylgermanyl-metavanadat durch einen sehr grossen Überschuss an Hexamethyldigermoxan quantitativ in den Orthoester überzuführen.

Während der genannten Reaktionsdauer hat sich nur ein Teil des eingesetzten Vanadinpentoxids gelöst. Die über dem ungelöst gebliebenen Anteil des Oxids stehende Germoxanlösung, welche völlig farblos und somit auch frei von gelbbraun gefärbtem Trimethylgermanyl-metavanadat war, wurde abdekantiert und im Ölpumpenvakuum bei $30^{\circ}\text{C}/1$ Torr eingedampft. Man behielt unter diesen Bedingungen eine farblose Flüssigkeit zurück, die in ihrer Menge einer Ausbeute von 40 % entsprach. Der für dieses Produkt ermittelte Vanadinwert lag um nur 0,2 % über dem theoretischen Wert von tris-Trimethylgermanyl-orthovanadat. Versuchte man, den Ester im Vakuum zu destillieren, so trat auch hier bei $120\text{--}130^{\circ}\text{C}/1$ Torr unter Abspaltung von Hexamethyldigermoxan nach Gleichung (143) völliger Zerfall zu braungelbem Trimethylgermanyl-metavanadat ein. Dieser Zerfall entspricht der Umkehrung des sekundären Reaktionsschrittes bei der Bildung des Esters nach der hier beschriebenen Methode aus Hexamethyldigermoxan und Vanadinpentoxid (Versuch 48).

f. Eigenschaften des Trimethylgermanyl-orthovanadats

Trimethylgermanyl-orthovanadat stellt eine farblose und unter Normalbedingungen stabile Flüssigkeit dar.

Die ermittelten physikalischen Daten erheben keinen Anspruch auf absolute Gültigkeit, da sie nur für die aus den beiden beschriebenen Reaktionen gewonnenen Reaktionsprodukte gelten. Eine Reinigung dieser Produkte war nicht möglich, da sich der Ester noch vor Erreichen seines Siedepunktes bei $110\text{--}130^{\circ}\text{C}/1$ Torr unter intermolekularer Abspaltung von Hexamethyldigermoxan zu Trimethylgermanyl-metavanadat zersetzt. Im Hinblick auf die nur sehr geringen Abweichungen der Analysenwerte des undestillierten Esters von den für den Orthoester zu berechnenden, theoretischen Werten ist jedoch die Angabe des ermittelten Schmelzpunktes von -17 bis -14°C sowie die Angabe des Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4915$ in etwa gerechtfertigt.

Der Ester ist in allen inerten, protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln sowie in Hexamethyldigermoxan gut löslich. Unter dem Einfluss protonen-

aktiver Stoffe erleidet der Orthoester jedoch schnelle Solvolyse. So wird das Trimethylgermanyl-orthovanadat von einem Überschuss an Wasser primär zu Trimethylgermanol und freier Vanadinsäure verseift:



Beide Hydrolyseprodukte kondensieren sich anschliessend unter intermolekularer Wasserabspaltung zu Hexamethyldigermoxan bzw. Polyvanadinsäuren. Auch hier kann diese Hydrolysereaktion wie schon in so vielen anderen Fällen zur Analyse des Esters herangezogen werden. Das fünfwertige Vanadin wird durch Bromwasserstoff glatt zu vierwertigem Vanadin reduziert. Fängt man dabei das freigesetzte Brom in Kaliumjodidlösung auf und titriert das ausgeschiedene Jod mit eingestellter Thiosulfatlösung, so lässt sich das Vanadin mit grosser Schärfe bestimmen:

Tabelle 17: Analysenwerte für tris-Trimethylgermanyl-orthovanadat $[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{VO}$; Molgew. = 468,065

Einwaage (mg)	n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	% V gef.	% V ber.
423,7	8,53	10,26	10,89
350,1	7,60	11,06	10,89

Tabelle 18: Analyse des Zerfallsprodukts

Einwaage (mg)	n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	% V gef.
211,9	7,93	19,07
113,7	4,58	20,52
Theorie für $[(\text{CH}_3)_3\text{GeOVO}_2]_n$ = 23,52		
Theorie für $[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{VO}$ = 10,89		

b. Versuch zur Darstellung von Trimethylgermanyl-dichlorovanadat

α. Allgemeines

Wie schon auf den Seiten 71-75 ausführlich berichtet, gelang im Rahmen unserer Untersuchungen über Methylgermanylester der Sauerstoffsäuren des dem Vanadin homologen Hauptgruppenelementes Phosphor, auch die Darstellung

eines Trimethylgermanylesters der Dichlorphosphorsäure. Das Trimethylgermanyl-dichlorophosphat ist sowohl durch Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Phosphoroxychlorid als auch durch Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Pyrophosphorylchlorid in hohen Ausbeuten zugänglich.

Versuche zur Darstellung eines analogen Trimethylgermanyl-dichloroarsenats wurden nicht durchgeführt, da diesem Ester, ebenso wie allen anderen Verbindungen, in welchen fünfwertiges Arsen neben negativem Chlor vorliegt, keine Existenzfähigkeit zugesprochen werden kann. So sind zum Beispiel die dem stabilen Phosphoroxychlorid und dem Pyrophosphorylchlorid analogen Arsenverbindungen überhaupt nicht bekannt. Auch wird die Existenz eines Arsenpentachlorids noch in Zweifel gezogen. Die Oxydationskraft des fünfwertigen Arsens ist gegenüber Chlorid so gross, dass letzteres sofort zu elementarem Chlor oxydiert wird.

Wesentlich mehr Aussicht auf Erfolg versprochen dagegen die Versuche zur Darstellung eines Trimethylgermanyl-dichlorovanadats. Die leichte Zugänglichkeit des Vanadinoxchlorids ¹¹⁸ schien eine Synthese des Esters durch Umsetzung dieser Verbindung mit Hexamethyldigermoxan leicht möglich zu machen. Während nach dieser Methode durch Reaktion von Vanadinoxchlorid mit Hexamethyldisiloxan das analoge Trimethylsilyl-dichlorovanadat und durch entsprechende Veränderung des Molverhältnisses dieser beiden Reaktionskomponenten auch ein bis-Trimethylsilyl-monochlorvanadat synthetisiert werden konnten ^{104,72}, war jedoch bei der Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Vanadinoxchlorid das gesuchte Trimethylgermanyl-dichlorovanadat nicht zu isolieren gewesen. Im folgenden soll auf die Produkte dieser Reaktion näher eingegangen werden.

β. Hexamethyldigermoxan und Vanadinoxchlorid

Die Reaktion von Säurechloriden mit Hexamethyldigermoxan verlaufen allgemein unter Aufbrechen der Germanium-Sauerstoffbindungen des Germoxans und Abspaltung der Trimethylgermanylreste als Trimethylchlorgerman. Die Möglichkeit der Isolierung des Trimethylgermanyl-dichlorophosphats bei der Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Phosphoroxychlorid zeigt deutlich, dass die Aufspaltung der beiden Germanium-Sauerstoffbindungen nicht gleichzeitig erfolgt und dass bei genügender Stabilität des primär durch Abspaltung von nur einem Mol Trimethylchlorgerman entstehenden Trimethylgermanylderivates die Reaktion auf dieser Stufe Halt macht.

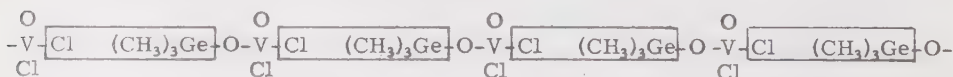
Es war deshalb interessant, zu untersuchen, inwieweit das bei der Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Vanadinoxchlorid im Molverhältnis 1:1 im

ersten Reaktionsschritt nach

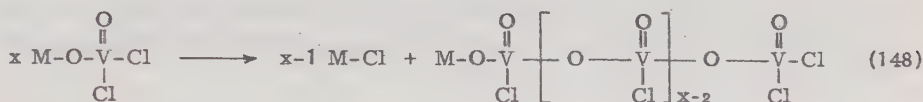
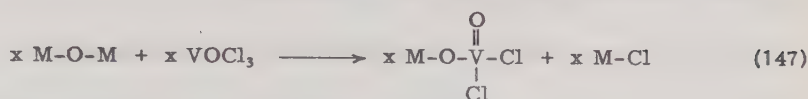


entstehende Trimethylgermanyl-dichlorovanadat beständig ist (Versuch 57).

Zu diesem Zwecke wurden die beiden Reaktionskomponenten unter absolutem Ausschluss von Feuchtigkeit in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ausgefroren und unter intensivem Rühren langsam aufgetaut. Beim Schmelzpunkt des Germoxans von -61°C kam es momentan zur Ausbildung einer homogenen, rotbraunen Flüssigkeitsphase, aus der sich schon nach wenigen Sekunden rote Kristalle abschieden. Da jedoch bei dieser Temperatur eine Entfernung des nach Gleichung 146 als Nebenprodukt entstehenden Trimethylchlorgermans nicht möglich ist, liess man die Temperatur noch weiter langsam auf 0°C ansteigen, wobei sich die Kristalle jedoch sichtbar zersetzten. Begleitet von einem Farbwechsel von rot über rotbraun und schwarzbraun gingen sie in einen Festkörper über, der keine kristalline Struktur mehr aufwies. Das Trimethylchlorgerman, das nun bei 0°C und einem Druck von 1 Torr abgezogen werden konnte, entsprach in seiner Menge nicht der Abspaltung von nur einer Trimethylgermanylgruppe des Hexamethyldigermoxans, sondern kam, bezogen auf eingesetztes Germoxan, einer Ausbeute von 155 % gleich. Beim kontinuierlichen Erhitzen des Festkörpers bis auf $150^\circ\text{C}/1$ Torr blähte sich dieser unter weiterer Abgabe von Trimethylchlorgerman zu einer spröden Masse auf, die bei einer quantitativen Analyse einen gleichmolaren Chlor- und Vanadiningehalt zeigte. Bei der Hydrolyse dieses polymeren Zersetzungsproduktes trat deutlich der für Hexamethyldigermoxan typische dumpfe Geruch auf. Für eine Isolierung dieser Verbindung war die Menge jedoch viel zu gering. Zusammenfassend wurden als Produkte der Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Vanadinoxchlorid im Molverhältnis 1:1 ein dunkelbrauner, polymerer, vanadin- und chlorhaltiger Festkörper und, bezogen auf eingesetztes Hexamethyldigermoxan, 180 % Trimethylchlorgerman isoliert (Versuch 57). Dieses Versuchsergebnis lässt sich nur so deuten, dass sich das nach Gleichung (146) primär bei -61°C entstandene Trimethylgermanyl-dichlorovanadat unter intermolekularer Trimethylchlorgerman-Abspaltung zu polymerem Metavanadinsäurechlorid zersetzt hat, dessen Endgruppen noch Trimethylgermanylreste tragen:



Diesem Reaktionsverlauf entsprechen folgende Gleichungen:



M = (CH₃)₃Ge-

Tabelle 19: Analyse des polymeren Rückstandes

Einwaage (mg)	n/10 Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	n/10 AgNO ₃ (ml)	% Cl gef.	% V gef.	V : Cl
135,6	8,54	-	-	32,08	1 : 1,12
71,0	-	5,01	25,02		

9. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems

a. Methylgermanylester der Kohlensäure

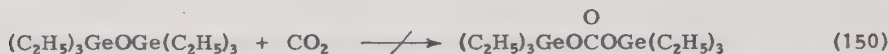
Das erste Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, der Kohlenstoff, bildet in seiner höchsten Oxydationsstufe +4 zwei verschiedene Typen von Sauerstoffsäuren. Auf der einen Seite die "anorganischen" Kohlensäuren, auf der anderen Seite die "organischen" Carbonsäuren. Zu den anorganischen Säuren des Kohlenstoffs zählen sowohl die Kohlensäure H₂CO₃, die einfachste und bekannteste Säure dieser Art, als auch deren hydratisierte Form, die Orthokohlensäure H₄CO₄. Beide Säuren sind in freier Form nicht beständig und nur in wässriger Lösung in geringer Konzentration nachzuweisen. Stabil und wohl untersucht sind dagegen eine grosse Zahl von Alkylestern beider Säuren, während sich stabile Salze wiederum nur von der einfachen Kohlensäure ableiten

Über die Existenz eines Alkylgermanylesters der Ortho- oder ("Meta")-Kohlensäure ist bisher nichts bekannt geworden. Lediglich H. H. ANDERSON berichtet über zwei Versuche zur Darstellung von bis-Triäthylgermanylcarbonat, die jedoch beide erfolglos verliefen¹⁸. So führte die Reaktion von Triäthylbrom-

german mit Silbercarbonat an Stelle des Esters nur zu dessen Zerfallsprodukten, Hexaäthyldigermoxan und Kohlendioxid:

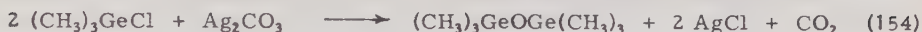
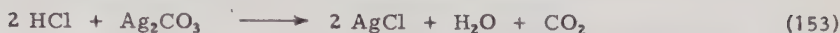


Auch durch Einleiten von trockenem Kohlendioxid in Hexaäthyldigermoxan konnte der Autor des gesuchten Kohlensäureesters des Triäthylgermanols nicht habhaft werden. Es zeigte sich, dass Kohlendioxid in Hexaäthyldigermoxan völlig unlöslich ist und mit diesem nicht nach



unter Bildung von bis-Triäthylgermanylcarbonat reagiert.

Ebenso erfolglos verlief unser Versuch, durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit trockenem Silbercarbonat unter Verwendung von wasserfreiem Benzol als Lösungsmittel zum bis-Trimethylgermanylcarbonat zu gelangen. Die beiden Reaktionskomponenten setzten sich weder bei Zimmertemperatur noch bei der Siedetemperatur des Benzols miteinander um. Auch war keine Kohlendioxidentwicklung zu beobachten gewesen, die, wie im Falle der von H. H. ANDERSON durchgeführten Reaktion von Triäthylbromgerman mit Silbercarbonat ¹⁸, auf einen Zerfall intermediär gebildeten Kohlensäureesters hätte schliessen lassen. War die Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silbercarbonat auch nicht zur Synthese von bis-Trimethylgermanylcarbonat geeignet, so konnte sie jedoch in hervorragender Weise zur Darstellung von Hexamethyldigermoxan herangezogen werden. Gibt man nämlich zum Reaktionsgemisch nur eine katalytische Menge an Wasser, so tritt bei etwa 50–70°C lebhafte Kohlendioxidentwicklung auf, das als Bodenkörper vorliegende Silbercarbonat wandelt sich in Silberchlorid um und die destillative Aufarbeitung der benzolischen Lösung führt zur Isolierung von Hexamethyldigermoxan in quantitativer Ausbeute (vgl. B. III. 2.). Für diese Reaktion kann jedoch keineswegs mehr die intermediäre Bildung von bis-Trimethylgermanylcarbonat angenommen werden, sondern es wird primär durch Hydrolyse des Chlorgermans zur Bildung von Trimethylgermanol kommen, welches sich seinerseits unter intermolekularer Wasserabspaltung zu Hexamethylgermoxan kondensiert (Versuch 39).

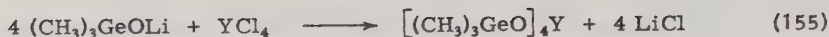


Über die bisher bekannten Alkylgermanylderivate der sich ebenfalls vom +4wertigen Kohlenstoff ableitenden Carbonsäuren RCOOH wurde schon in einem früheren Kapitel ausführlich berichtet (vgl. B. VII). Es fiel dabei auf, dass bisher nur ein einziger Vertreter der Verbindungsklasse der Methylgermanyl-carbonsäureester, nämlich das Dimethylgermanyldiacetat bekannt ist ^{5,64}. Da Substanzen dieser Art jedoch weitgehend zum Gebiet der organischen Chemie zu rechnen sind, versuchten wir nicht, die Zahl der Vertreter dieser Verbindungsklasse durch eigene Arbeiten zu erhöhen.

b. Methylgermanylderivate der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei

Die Dioxide der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei sind die Säureanhydride der hypothetischen, in freier Form nicht bekannten Orthosäuren H_4YO_4 ($\text{Y} = \text{Si, Ge, Zn, Pb}$) dieser Elemente. Der saure Charakter dieser der Oxydationsstufe +4 der Elemente entsprechenden Oxide nimmt jedoch vom Silicium bis zum Blei so stark ab, dass das Bleidioxid bereits typisch amphotere Eigenschaften aufweist. Demzufolge sind die Alkylgermanolderivate der Orthosäuren des Siliciums, Germaniums und Zinns von der allgemeinen Form $(\text{>GeO})_4\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Si, Ge, Zn}$) als Alkylgermanylderivate zu bezeichnen, während das Alkylgermanolderivat des Bleis $(\text{>GeO})_4\text{Pb}$ auf Grund der Amphoterie seines Dioxids weder eindeutig der Gruppe der Alkylgermanolate noch eindeutig der Gruppe der Alkylgermanylderivate zugeordnet werden kann. Man bezeichnet solche Verbindungen, die in dieses Grenzgebiet fallen, in Analogie zu den entsprechenden Siliciumverbindungen als Alkylgermoxyverbindungen. Bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur musste jedoch festgestellt werden, dass bisher noch keine Anstrengungen unternommen wurden, Alkylgermanylderivate der Orthosäuren der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei darzustellen.

Die Umsetzung des von uns erstmals dargestellten Lithium-trimethylgermanolats, des einzigen bisher bekannten Vertreters der Verbindungsklasse der Alkali-trimethylgermanolate, mit den Tetrachloriden dieser Elemente sollte jedoch eine Darstellung dieser Derivate nach



Y = Si, Ge, Zn, Pb

ohne Schwierigkeiten möglich machen.

10. Methylgermanylester von Sauerstoffsäuren der Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems

a. Allgemeines

Die höchste Oxydationsstufe der Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems, des Bors, Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums, ist die Oxydationsstufe +3. Der saure Charakter der sich von dieser Wertigkeitsstufe der Elemente ableitenden Oxide und Hydroxide nimmt wie immer mit steigendem Atomgewicht der Elemente ab. So besitzt das Boroxid B_2O_3 , das Säureanhydrid der Ortho- und Metaborsäure H_3BO_3 und $(\text{HBO}_2)_x$ ausschliesslich saure Eigenschaften. Aluminium (III)-, Gallium (III)-, Indium (III)- und Thallium (III)-hydroxid sind dagegen amphotere Hydroxide, wobei die Basizität vom Aluminium zum Thallium stark zunimmt. Auf Grund der Eigenschaften dieser Ortho- und Metahydroxide sind die bei Ersatz ihrer Wasserstoffatome durch den Trimethylgermanylrest zu erhaltenden Methylgermanylderivate nur im Falle des Elementes Bor als Trimethylgermanylester, im Falle der übrigen vier Elemente jedoch als deren Methylgermoxyverbindungen zu bezeichnen.

b. Trimethylgermanyl-orthoborat

Bei Durchsicht der Literatur nach einem bekannten Alkylgermanylborsäureester zeigte sich, dass auch hier bisher kein Vertreter dieser Verbindungsklasse dargestellt worden ist. Im Gegensatz dazu sind Vertreter der analogen Verbindungsgruppen der Alkylborate ^{119, 120} und Alkylsilylborate ¹²¹⁻¹²⁴ in grosser Zahl synthetisiert und hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften eingehend untersucht worden. Unsere Bestrebungen waren nun dahin gehend, das Grundglied der Reihe der Trialkylgermanyl-orthoborate $(\text{R}_3\text{GeO})_3\text{B}$, das Trimethylgermanyl-orthoborat, zu isolieren. Wir versuchten dies auf drei verschiedenen Wegen, nämlich durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit freier Orthoborsäure, durch Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Borsäuretriäthylester und durch Einwirkung von Bortrioxid auf Hexamethyldigermoxan. Während nach den beiden erstgenannten Methoden das Ziel nicht erreicht werden konnte, verlief die Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Bortrioxid erfolgreich.

α. Trimethylchlorgerman und Orthoborsäure

Bei der Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit freier Orthoborsäure im Molverhältnis 3:1 liesse sich theoretisch nach der Gleichung



die Bildung von tris-Trimethylgermanylborat erwarten. Das beständige Entweichen des dabei gleichzeitig entstehenden Chlorwasserstoffs aus dem Reaktionsgemisch sollte eine weitgehende Gleichgewichtsverschiebung auf die rechte Seite, d. h. zugunsten des Borsäureesters zur Folge haben. Es war jedoch selbst während siebenstündigem Rückflussskochen (K_{p730} von $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl} = 96,5^\circ\text{C}$) keine Gasentwicklung zu beobachten gewesen, die auf einen Reaktionsstart hätte schliessen lassen. Die in die Reaktion eingesetzten Ausgangsverbindungen konnten nach der angegebenen Umsetzungsdauer unverändert und quantitativ zurückerhalten werden (Versuch 53).

Während sonst im allgemeinen bei derartigen Umesterungsreaktionen die gegenüber Chlorwasserstoff geringere Flüchtigkeit der zur Einwirkung kommenden freien Säure in höherem Masse für einen positiven Reaktionsablauf ausschlaggebend ist ²⁸ als deren grössere Säurestärke, ist hier das Versagen der Umesterung doch wohl vorwiegend auf die äusserst geringe Säurestärke der freien Orthoborsäure zurückzuführen. Auch dürfte die Tatsache, dass die freie Borsäure nicht in monomerer Form vorliegt, sondern ein durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetztes Schichtengitter bildet, ihre Reaktionsträgheit gegenüber Trimethylchlorgerman weiter verständlich machen. Es kommt somit nicht zur Bildung eines Borat-Anions H_2BO_3^- , dessen nucleophiler Angriff auf das Germaniumatom des Trimethylchlorgermans nach Art einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion als Primärschritt bei einer erfolgreichen Umsetzung angesehen werden müsste.

β. Trimethylchlorgerman und Borsäuretriäthylester

Nachdem es nicht gelungen war, das Trimethylgermanyl-orthoborat durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit freier Orthoborsäure darzustellen, hofften wir durch die Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Borsäuretriäthylester zu dieser Verbindung Zugang zu erhalten. Aber auch sie verlief, selbst bei Zugabe katalytischer Mengen an Eisen(III)-chlorid, erfolglos:



7. Hexamethyldigermoxan und Bortrioxid

Viele Anhydride anorganischer Säuren reagieren mit Hexamethyldigermoxan unter Bildung von Trimethylgermanylestern der betreffenden Säuren. Auch Bortrioxid, das Anhydrid der Ortho- und Metaborsäure, setzt sich mit Hexamethyldigermoxan nach der Gleichung



zu tris-Trimethylgermanyl-orthoborat um (Versuch 49).

Feingepulvertes und sorgfältig getrocknetes Bortrioxid wurde mit der nach obiger Gleichung zu berechnenden stöchiometrischen Menge an Hexamethyldigermoxan versetzt und das heterogene Reaktionsgemisch zwei bis drei Tage auf 100°C erhitzt, wobei sich der Grossteil des Boroxids auflöste. Nach dem Abfiltrieren vom ungelösten Rest des Oxids wurde die erhaltene klare und farblose Lösung bei 25°C und einem Druck von 1 Torr von den nicht umgesetzten Anteilen an Hexamethyldigermoxan befreit. Zurück blieben als unter diesen Bedingungen noch nicht flüchtige Reaktionsprodukte neben einer leichtbeweglichen Flüssigkeit auch noch geringe Mengen einer weissen kristallinen Verbindung. Bei der anschliessenden Vakuumdestillation dieses Substanzgemisches destillierten die flüssigen Bestandteile konstant bei 43-44°C/1 Torr, während die Kristalle bei einer Badtemperatur von 65-85°C und unter einem Druck von 1 Torr teilweise sublimierten. Als Rückstand verblieb nur eine sehr geringe Menge einer wachsartigen Masse, die sich bei weiterem Erhitzen im Vakuum in einen glasigen Festkörper umwandelte.

Quantitative Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Borbestimmungen bestätigten das flüssige Reaktionsprodukt als reines tris-Trimethylgermanyl-orthoborat, das kristalline Sublimat als reines Trimethylgermanyl-metaborat.

Tabelle 20: Analysenwerte für Trimethylgermanyl-orthoborat

$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{B}$; Molgew. = 411, 935

Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	% B gef.	% C gef.	% H gef.
6,428	-	-	3,9	-	-	6,79
6,428	-	6,303	-	-	26,76	-
76,80	1,80	-	-	2,51	-	-
159,20	3,85	-	-	2,62	-	-
182,70	4,39	-	-	2,60	-	-
Theoretische Werte für $[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{B}$:				2,63	26,24	6,61

Tabelle 21: Analysenwerte für Trimethylgermanyl-metaborat
 $[(CH_3)_3GeOBO]_x$; Molgew. = 160, 525

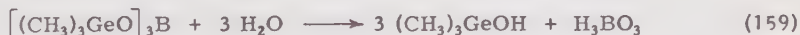
Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	% B gef.	% C gef.	% H gef.
6, 482	-	-	3, 18	-	-	5, 49
6, 482	-	5, 302	-	-	22, 32	-
48, 70	2, 75	-	-	6, 11	-	-
Theoretische Werte für $[(CH_3)_3GeOBO]_x$:				6, 74	22, 45	5, 65

c. Eigenschaften des Trimethylgermanyl-orthoborats

Trimethylgermanyl-orthoborat stellt eine farblose und leichtbewegliche Flüssigkeit dar, die unter Normalbedingungen und bei gleichzeitigem Feuchtigkeitsausschluss lange Zeit unverändert aufzubewahren ist.

Die Verbindung schmilzt bei -25°C und siedet bei 43-44°C/1 Torr bzw. bei 78-80°C/12 Torr. Während sich der Ester unter dem Druck von 1 Torr unzer setzt destillieren lässt, tritt bei der Destillation unter 12 Torr Druck teilwei ser Zerfall der Verbindung zu Hexamethyldigermoxan und Trimethylgermanyl-metaborat ein.

Trimethylgermanylorthoborat ist in allen inerten organischen Lösungsmitteln unzer setzt löslich. Von protonenaktiven Stoffen wird es dagegen solvolytisch angegriffen. So wird der Ester zum Beispiel von überschüssigem Wasser rasch und quantitativ zu Trimethylgermanol und Borsäure hydrolysiert:



Führt man die bei der Hydrolyse entstehende nur sehr schwache Borsäure durch Zugabe von Mannit in eine stärkere einbasige Komplexsäure über und titriert diese unter Verwendung von Bromthymolblau als Indikator mit einge stellter Natronlauge, so ist dies der einfachste und schnellste Weg zu einer quantitativen Analyse des Trimethylgermanyl-orthoborats.

C. Allgemeine Betrachtungen

I. Gemeinsame Eigenschaften der dargestellten Methylgermanylester

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen und erstmals dargestellten monomeren Methylgermanylester sind wohldefinierte flüssige oder kristalline Verbindungen, die bei Feuchtigkeitsausschluss unter Normalbedingungen ausnahmslos stabil sind. Auch weisen sie in inerten, trockenen organischen Lösungsmitteln ein hohes Mass an Löslichkeit auf. Die polymeren Trimethylgermanyl-metasäure-ester sind zähe Flüssigkeiten oder glasig durchscheinende amorphe Festkörper, deren Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln mit zunehmendem Polymerisationsgrad mehr und mehr abnimmt.

Die hervorstechendste gemeinsame chemische Eigenschaft der beschriebenen Methylgermanylester von Halogenwasserstoffsäuren und anorganischen Sauerstoffsäuren ist ihre Unbeständigkeit gegenüber protonenaktiven Stoffen, in erster Linie gegenüber Wasser. Die Vertreter der genannten Verbindungsklassen werden ohne Ausnahme von Wasser hydrolytisch angegriffen. Die primären Hydrolyseprodukte sind dabei in jedem Falle das dem Ester zugrunde liegende Methylgermanol und die entsprechende freie Säure. Unter dem Einfluss der Wasserstoff-Ionen der Säure findet als Folgereaktion die intermolekulare Kondensation des Methylgermanols unter Abspaltung von Wasser und Bildung von wasserunlöslichem Methylgermoxan statt. Im Zuge der Neutralisation der Lösung oder bei Zugabe eines grossen Wasserüberschusses verläuft diese Kondensationsreaktion wieder rückläufig zu Methylgermanol. Ist die bei Wasserüberschuss quantitativ freigesetzte Säure stark genug, um alkalimetrisch titriert werden zu können, oder ist das Säure-Anion argentometrisch, jodometrisch oder durch Überführung in ein schwerlösliches Salz quantitativ zu erfassen, so verbindet sich mit der Hydrolysereaktion die Möglichkeit für eine meist sehr schnelle und bequeme Analyse des Methylgermanylesters.

II. Gedanken zum Mechanismus der beschriebenen Reaktionen

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Methylgermanylester wurden, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nach den folgenden drei Methoden dargestellt:

durch Umsetzung von Methylchlorgermanen mit freien Säuren,
durch Reaktion von Methylchlorgermanen mit Silbersalzen und
durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Methylgermoxane.

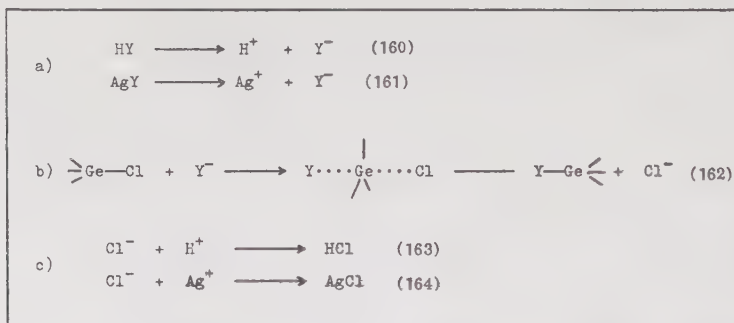
Es lag nun nahe, sich über den mechanistischen Ablauf dieser Reaktionen Gedanken zu machen. Nur Gedanken deshalb, weil bisher noch keine eingehenden Untersuchungen über Reaktionsmechanismen in der Organogermaniumchemie durchgeführt wurden und weil sich auch uns im Verlaufe dieser Arbeit noch nicht die experimentellen Möglichkeiten zur Durchführung exakter physikalisch-chemischer Messungen boten. Die folgenden kurzen Interpretationen der bei den genannten Reaktionstypen im einzelnen ablaufenden Reaktionsschritte entstanden allein durch sinngemässe Übertragung der bei den entsprechenden Reaktionen analoger Kohlenstoff- und Organosiliciumverbindungen erzielten theoretischen Ergebnisse und erheben somit keinen Anspruch auf unbedingte Richtigkeit. Die nur graduellen und nicht prinzipiellen Unterschiede im Reaktionsverhalten analoger Methylsilyl- und Methylgermanyverbindungen sollten diese Analogieschlüsse jedoch in gewissem Masse rechtfertigen.

1. Ablauf der Reaktionen von Methylchlorgermanen mit freien Säuren oder Silbersalzen

Aus einer Reihe von Arbeiten, insbesondere aus Arbeiten von E. D. HUGHES und C. K. INGOLD weiss man, dass eine nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen kann. Der als S_N2 -Mechanismus bezeichnete, ist durch die in einem Schritt erfolgende Substitution eines nucleophilen Substituenten am Kohlenstoff durch ein stärker nucleophiles Teilchen gekennzeichnet. Als Charakteristikum des zweiten Mechanismus, des S_N1 -Mechanismus, wird unter Abspaltung des am Kohlenstoff gebundenen nucleophilen Substituenten primär ein Carbonium-Ion gebildet, das im weiteren sehr rasch mit dem zur Einwirkung kommenden stärker nucleophilen Agens reagiert.

Den zahlreichen in den letzten 15 Jahren erschienenen Arbeiten über Substitutionsreaktionen am Siliciumatom¹³⁴⁻¹⁴² ist zu entnehmen, dass diese fast ausnahmslos analog dem in der organischen Chemie bekannten S_N2 -Mechanismus verlaufen. Untersuchungen an optisch aktiven Silanen und an Verbindungen, die das Siliciumatom als Brückenkopffatom enthalten, bewiesen darüber hinaus, dass bei diesen Substitutionsreaktionen keineswegs ein Rückseitenangriff bevorzugt ist, sondern dass sehr wohl auch sterisch anders gerichtete Angriffe des nucleophilen Teilchens auf das Siliciumatom erfolgen können^{143,144}. Es spricht nun nichts gegen die Annahme, dass die Reaktionen von Methylchlorgermanen mit freien Säuren oder mit den Silbersalzen dieser Säuren in Ana-

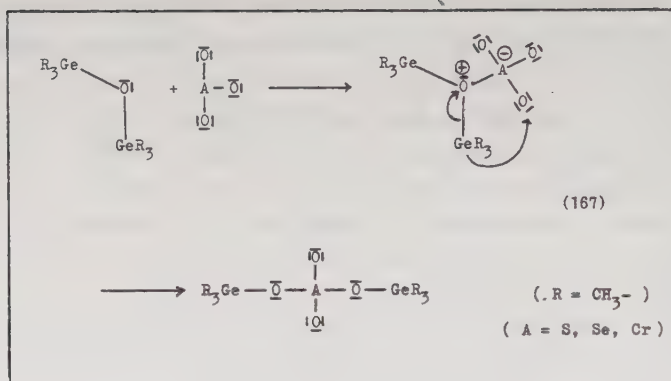
logie zu den in der Organosiliciumchemie getroffenen Feststellungen ebenfalls nach einem S_N2 -Mechanismus am Germanium verlaufen. Im Primärschritt sollte es demnach zu einer Dissoziation der Säure bzw. des Silbersalzes in elektrophile Protonen bzw. Silber-Kationen und in ein nucleophiles Säure-Anion kommen. Das Säure-Anion wird dann sekundär das zur Elektronenaufnahme in seine 4d-Schale und zur Erweiterung seiner Valenzsphäre befähigte Germaniumatom unter Ausbildung eines pentakovalenten Zwischenzustandes nucleophil angreifen. Durch Abspaltung des an das Germanium gebundenen Chlors als Chlorid-Anion tritt unter Bildung des neuen Substitutionsproduktes Stabilisierung ein. Das austretende Chlorid-Anion wird von den bei der Dissoziation der Säure oder des Silbersalzes entstandenen Protonen oder Silber-Kationen unter Bildung von Chlorwasserstoff oder Silberchlorid abgefangen. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen diese Vorstellungen.



2. Ablauf der Reaktionen von Methylgermoxanen mit Anhydriden von Sauerstoffsäuren

a. Hexamethyldigermoxan und Rheniumheptoxid

Für die Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Rheniumheptoxid, die zur Bildung von Trimethylgermanylperrhenat führt, kann im Primärschritt der Reaktion eine Dissoziation des monomeren Rheniumheptoxids in Perrhenat-Anionen und Perrhenyl-Kationen angenommen werden. Diese beiden reaktiven Teilchen üben im weiteren einen gleichzeitigen Angriff auf das Germoxanmolekül aus. Während das nucleophile Perrhenat-Anion am Germanium angreifen wird, wird sich gleichzeitig das stark elektrophile Perrhenyl-Kation dem Germoxan-sauerstoff nähern. Unter dem Einfluss dieser beiden Agenzien kann der Bruch



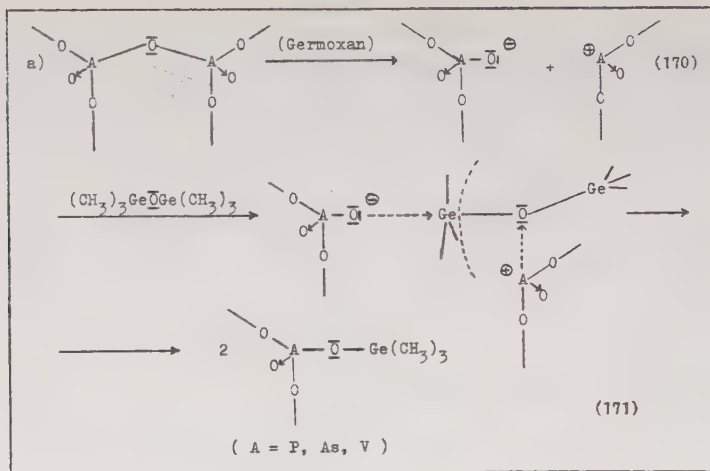
c. Hexamethyldigermoxan und Pentoxide der Elemente der fünften Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems

Hexamethyldigermoxan reagiert mit Phosphor-, Arsen- und Vanadinpentoxid unter Bildung von tris-Trimethylgermanylphosphat, -arsenat und -vanadat.

Der Ablauf dieser Reaktionen kann im Prinzip auf drei verschiedenen Wegen erfolgen; denn es lassen sich rein formal neben einem unter cyclischer Elektronenpaarverschiebung ablaufendem Mehrzentrenprozess noch zwei Ionenmechanismen formulieren. Der grundsätzliche Unterschied der beiden Ionenmechanismen ergibt sich durch die alternative Annahme der primär dissoziierenden Reaktionskomponente,

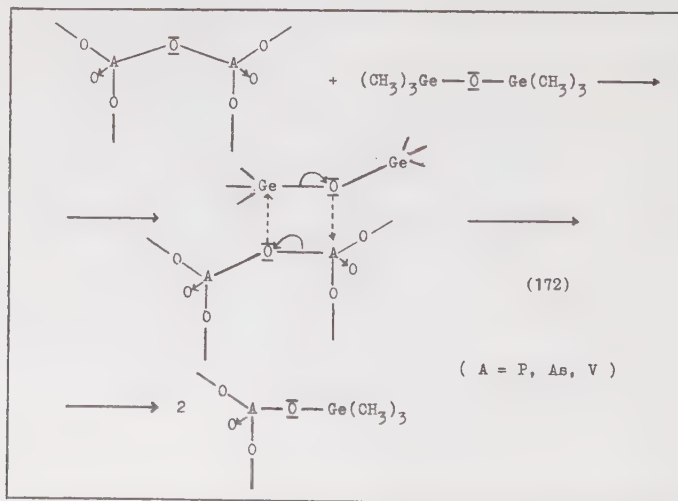
α. Primärdissoziation von Hexamethyldigermoxan

Nimmt man primär eine Dissoziation des Hexamethyldigermoxans in Trimethylgermanyl-Kationen und Trimethylgermanolat-Anionen an, so ist damit der weitere Reaktionsverlauf festgelegt. Es wird dann im sekundären Reaktionsschritt ein nucleophiler Angriff des Germanolat-Anions auf das Zentralatom des Pentoxids erfolgen, während sich gleichzeitig das elektrophile Germanyl-Kation dem Brückensauerstoff des Pentoxids nähert. Unter anschließender Aufspaltung dieser Sauerstoffbrücke in der unten formulierten Weise tritt Stabilisierung ein.



γ. Mehrzentrenprozess

Als dritte und letzte Möglichkeit der Deutung des Ablaufes der Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit Pentoxiden der Elemente der fünften Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems kann eine cyclische Elektronenpaarverschiebung in einem Mehrzentrenprozess angenommen werden. Dazu muss sich das Germoxanmolekül in der Weise dem Pentoxid nähern, dass Germanium, Germoxansauerstoff, Zentralatom des Pentoxids und Pentoxidsauerstoff einen Vierring bilden. Durch cyclische Elektronenpaarwanderung innerhalb des Vierrings kommt es zur gleichzeitigen Aufspaltung der Germoxan- und der Pentoxidsauerstoffbrücke.



δ. Stellungnahme

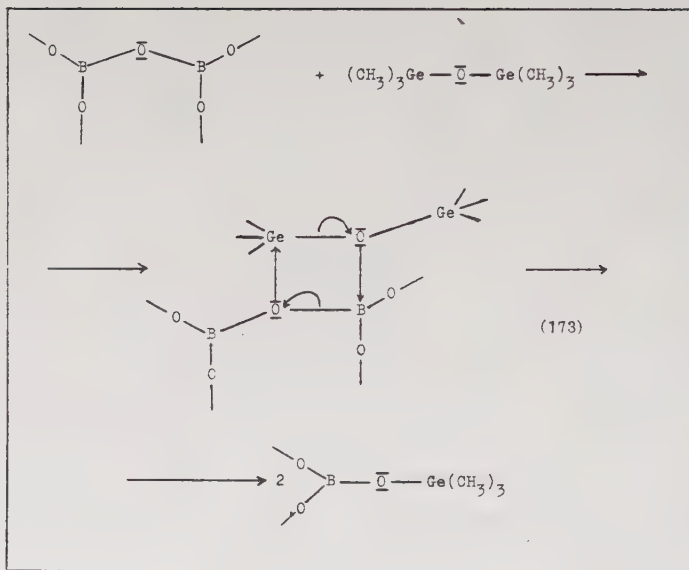
Die Pentoxide sind, wie in den Formeln schon angedeutet wurde, keine monomeren Verbindungen, sondern stellen im Falle des dimeren Phosphorpentoxids P_4O_{10} ein Käfigmolekül, im Falle des Arsen- und Vanadinpentoxids ausgedehnte vernetzte Raumstrukturen dar, in welchen jedes Zentralatom über Sauerstoffbrücken mit jeweils drei weiteren gleichartigen Atomen verbunden ist. Zur Bildung monomerer tris-Trimethylgermanyl-orthosäureester müssen demnach alle Sauerstoffbrücken des jeweiligen Pentoxids auf einem der drei vorstehend beschriebenen Wege aufgespalten werden. Ist diese Spaltung der Sauerstoffbrücken unregelmässig und unvollständig, so bleiben grössere zusammenhängende Molekülkomplexe erhalten, die mit jenen, bei den Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit Phosphor-, Arsen- und Vanadinpentoxid als Nebenprodukte erhaltenen polymeren Trimethylgermanyl-metasäureestern identisch sind.

Von den drei angegebenen, theoretisch denkbaren Reaktionsmechanismen erscheint uns von energetischen Gesichtspunkten aus ein Reaktionsablauf nach dem letztgenannten Mehrzentrenprozess oder "concerted mechanism" am wahrscheinlichsten.

Die bei den Ionenmechanismen im Primärschritt jeweils formulierte heterolytische Spaltung von Hexamethyldigermoxan bzw. Pentoxid wird sehr hohe Aktivierungsenergien erfordern, deren Zuführung unter den bei unseren Versuchen angewandten Bedingungen kaum möglich sein dürfte.

d. Hexamethyldigermoxan und Bortrioxid

Das einzige Element der dritten Gruppe des Periodensystems, das zur Bildung von Sauerstoffsäuren befähigt ist, ist das Bor. Das sich von der Orthoborsäure ableitende, räumlich vernetzte polymere Bortrioxid reagiert mit Hexamethyldigermoxan unter Bildung von tris-Trimethylgermanyl-orthoborat. Für den mechanistischen Ablauf dieser Reaktion gelten die gleichen Gesichtspunkte wie für die eben beschriebenen Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit den Pentoxiden der Elemente der fünften Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems. Auch hier erscheint uns der durch die folgenden Gleichungen dargestellte, unter cyclischer Elektronenpaarverschiebung verlaufende Mehrzentrenprozess die wirklichen Vorgänge am getreuesten zu beschreiben:



III. Vergleich der Reaktivität analoger Methylsilyl- und Methylgermanyilverbindungen

1. Elektronegativitätsbetrachtungen

In diesem Abschnitt soll auf die herrschenden, unterschiedlichen Meinungen über die relativen Elektronegativitätswerte der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems näher eingegangen werden.

Die Elektronegativität, ein zahlenmässiger Ausdruck für das Bestreben eines Atoms Elektronen anzuziehen, nimmt normalerweise bei gleicher Elektronenaussenkonfiguration d. h. innerhalb jeder Gruppe des Periodensystems mit zunehmendem Radius der Atome immer mehr ab. Diese Tatsache kommt in der von L. PAULING ¹⁴⁶ im Jahre 1948 aufgestellten Elektronegativitätsskala zum Ausdruck, in welcher den Elementen der vierten Hauptgruppe des Periodensystems die folgenden relativen Elektronegativitätswerte zukommen:

C	2,5
Si	1,8
Ge	1,7
Sn	1,7

In den letzten Jahren erschienen jedoch mehrere Arbeiten, deren Autoren für das Germanium eine im Vergleich zum Silicium höhere Elektronegativität fordern ^{26, 150, 146-148}. Auf Grund der Ergebnisse zahlreicher physikalisch-chemischer Messungen, insbesondere von Messungen der kernmagnetischen Resonanz, stellten A. L. ALLRED und E. G. ROCHOW ¹⁵⁰ für die Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems folgende neue Elektronegativitätsskala auf:

C	2,60
Si	1,90
Ge	2,00
Sn	1,93
Pb	2,45

Zu diesen Messungen sahen sich die Autoren durch die Ergebnisse der im folgenden kurz beschriebenen Reaktionen veranlasst.

- a. Alkylhalogenide und Alkylhalogengermane lassen sich im Gegensatz zu Alkylhalogensilanen und -stannanen mit Zink und Salzsäure zu den entsprechenden Hydriden reduzieren.
- b. Methan, German und Stannan sind gegen Hydrolyse wesentlich unempfindlicher als Silan.
- c. Methan und German sind weit weniger oxydationsempfindlich als Silan.
- d. Die Bildungswärmen einiger analoger Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und Zinnverbindungen alternieren in gleicher Weise wie die für die einzelnen Elemente angegebenen Elektronegativitätswerte.
- e. Silicium-Halogenbindungen werden wesentlich leichter hydrolytisch gespalten als Kohlenstoff-Halogen- und Germanium-Halogenbindungen.

Diese Unterschiede im Reaktionsverhalten analoger Silicium- und Germaniumverbindungen sollten auf die im Vergleich zu Silicium höhere Elektronegativität des Germaniums zurückzuführen sein.

Durch Abänderung der von L. PAULING ¹⁴⁵ zur Berechnung von Elektronegativitätswerten aufgestellten Gleichung erhalten M. A. FINEMAN und R. DAIGNAULT ¹⁵¹ für die relative Elektronegativität der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems die folgenden, erneut von den bisherigen Grössen abweichenden Werte.

C	2,57
Si	1,90
Ge	2,02
Sn	2,47

Wie diesen kurzen Betrachtungen zu entnehmen ist, gehen die Meinungen über die Elektronegativitätswerte von Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn recht weit auseinander. Wir sind der Auffassung, dass mit zunehmenden Atomradius der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems d. h. mit dem Übergang vom Kohlenstoff über Silicium, Germanium und Zinn zum Blei eine gleichzeitige Abnahme der Elektronegativität verbunden ist.

2. Vergleich der Reaktionsfähigkeit analoger Methylchlorsilane und Methylchlorgermane gegenüber Sauerstoffsäuren und Silbersalzen

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Methylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren hat sich gezeigt, dass sich die analogen Methylchlorsilane und Methylchlorgermane in ihrem Verhalten gegenüber freien Sauerstoffsäuren oder gegenüber den Silbersalzen dieser Säuren nur graduell und nicht prinzipiell unterscheiden. Gemessen an den Ausbeuten der bei entsprechenden, unter gleichen Bedingungen durchgeführten Reaktionen erhaltenen Methylsilyl- und Methylgermanylester weisen die Methylchlorgermane die geringere Reaktivität auf.

Die Ausbeuten der durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silbersalzen anorganischer Sauerstoffsäuren erhaltenen Trimethylgermanylester liegen im Durchschnitt um 25-35 % unter den Ausbeuten der in analoger Weise dargestellten Trimethylsilylester. Noch stärker ausgeprägt ist der Unterschied im Verhalten von Dimethyldichlorsilan und Dimethyldichlorgerman gegenüber Silbersalzen anorganischer Sauerstoffsäuren. Während durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Silbersalzen zahlreiche Dimethylsilylester dargestellt werden konnten, liess sich Dimethyldichlorgerman, abgesehen von einer Ausnahme, der Darstellung von Dimethylgermanylsulfat, nicht mit Silbersalzen zur Reaktion bringen. In diesem Ausnahmefall waren die Ausbeuten trotz Anwendung polarer Lösungsmittel nie höher als 10 %. Alle übrigen Versuche zur Darstellung von Dimethylgermanylestern durch Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Silbersalzen verliefen erfolglos.

Methylchlorsilane und Methylchlorgermane reagieren mit freien Sauerstoffsäuren unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung des der Säure entsprechenden Methylsilyl- bzw. Methylgermanylesters. Im Falle der Methylchlorgermane sind jedoch für einen erfolgreichen Ablauf solcher Reaktionen erheblich längere Reaktionszeiten, und höhere Reaktionstemperaturen erforderlich als diese bei den entsprechenden Umsetzungen von Methylchlorsilanen mit freien Säuren notwendig sind. Ist die zur Einwirkung kommende Sauerstoffsäure sehr schwach, so erreicht man gewisse Grenzgebiete in welchen sich Trimethylchlorsilan noch umsetzt, eine Reaktion der Säure mit Trimethylchlorgerman jedoch nicht mehr zu erreichen ist. So ist zum Beispiel Trimethylsilylorthoborat aus Trimethylchlorsilan und Orthoborsäure darzustellen, während Trimethylchlorgerman und Orthoborsäure nicht mehr miteinander reagieren.

Wie schon auf Seite 95 erwähnt nehmen wir für den Ablauf der Reaktionen von Methylchlorgermanen mit freien Säuren oder Silbersalzen einen bimolekularen S_N2 -Mechanismus an. Das im Primärschritt durch Dissoziation der Säure bzw. des Silbersalzes entstehende Säure-Anion wird das Germanium unter Ausbildung eines pentavalenten Zwischenzustandes nucleophil angreifen. Da beim Vergleich analoger, nach S_N2 ablaufender Reaktionen von Methylchlorsilanen und Methylchlorgermanen sowohl das angreifende Agens als auch der austretende Substituent gleich sind, muss die bei den genannten Reaktionen beobachtete unterschiedliche Reaktivität dieser Verbindungen allein auf die verschiedenen hohe Elektronegativität von Silicium und Germanium und auf sterische Effekte zurückzuführen sein. Ohne Berücksichtigung sterischer Effekte liesse sich dieser Unterschied durch eine gegenüber der Si-Cl-Bindung geringere Polarität der Ge-Cl-Bindung und damit verbunden durch eine im Vergleich zu Silicium höhere Elektronegativität des Germaniums erklären. Eine solche Annahme stände im Einklang mit den von A. L. ALLRED und E. G. ROCHOW¹⁵⁰ für Silicium und Germanium ermittelten relativen Elektronegativitätswerten von 1,90 bzw. 2,00. Sie steht jedoch im Gegensatz zu der Beobachtung, dass Hexamethyldigermoxan mit Säureanhydriden und Säurechloriden leichter und schneller reagiert als Hexamethyldisiloxan. Diese Tatsache lässt auf eine gegenüber Silicium niedrigere Elektronegativität des Germaniums schliessen; denn nur dann kann die Ge-O-Bindung des Hexamethyldigermoxans höher polarisiert und damit reaktionsfähiger sein als die Si-O-Bindung des Hexamethyldisiloxans. Welche Effekte für die gegenüber Methylchlorsilanen geringere Reaktivität der Methylchlorgermane wirklich verantwortlich zu machen sind kann bisher nicht eindeutig gesagt werden. Es ist anzunehmen, dass Kompensierung aber auch Überlappung von sowohl sterischen als auch polaren Effekten die tatsächlichen Verhältnisse verschleiern.

3. Vergleich der Reaktionsfähigkeit von Hexamethyldisiloxan und Hexamethyldigermoxan gegenüber Säureanhydriden und Säurechloriden

Hexamethyldigermoxan und Hexamethyldisiloxan reagieren mit Säureanhydriden unter Bildung von Trimethylgermanyl- bzw. Trimethylsilylestern. Während Rheniumheptoxid, Schwefel-, Selen- und Chromtrioxid sowohl mit Hexamethyldigermoxan als auch mit Hexamethyldisiloxan unter quantitativer Bildung der zu erwartenden Trimethylsilyl- und Trimethylgermanylester reagieren, liegen die Ausbeuten der durch Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit den Pent-

oxiden der Elemente der fünften Gruppe des Periodensystems erhaltenen Trimethylgermanylester bis zu 40 % höher als die Ausbeuten der in analogen Reaktionen erhaltenen Trimethylsilylester. Wie schon erwähnt führen wir diese gegenüber Hexamethyldisiloxan erhöhte Reaktionsbereitschaft des Hexamethyldigermoxans auf eine weitgehende Polarisierung der Ge-O-Bindung zurück.

Unter der Einwirkung von Säurechloriden wird sowohl die Ge-O-Bindung des Hexamethyldigermoxans als auch die Si-O-Bindung des Hexamethyldisiloxans gespalten. Während jedoch im Falle von Hexamethyldisiloxan die Reaktionen meist nach Abspaltung von nur einer Trimethylsilylgruppe als Trimethylchlor-silan auf der Stufe des jeweiligen Trimethylsilyl-chlorosäureesters haltmachen, hatten die entsprechenden Reaktionen beim Hexamethyldigermoxan fast ausnahmslos die Abspaltung beider Trimethylgermanylgruppen in Form von Trimethylchlorgerman zur Folge. Lediglich im Falle der Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Phosphoroxychlorid bzw. Pyrophosphorylchlorid war die Isolierung von Trimethylgermanyl-dichlorophosphat möglich.

Für die im Vergleich zu Hexamethyldisiloxan erhöhte Reaktionsbereitschaft des Hexamethyldigermoxans ist wieder die auf eine gegenüber Silicium geringere Elektronegativität des Germaniums zurückzuführende stärkere Polarisierung der Ge-O-Bindung verantwortlich zu machen.

D. Tabellarische Übersicht über die dargestellten Methylgermanylverbindungen und über ihre physikalischen Eigenschaften

Verbindung (Formel)	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C/Torr)
<u>Hexamethyldigermoxan</u>		
$[(CH_3)_3Ge]_2O$	-61°	137, 50/735
<u>Lithium-trimethylgermanolat</u>		
$(CH_3)_3GeOLi$	90-110° Zers.	215-235°/1 Subl.
<u>Methylchlorgermane</u>		
$(CH_3)_3GeCl$	-14, 5°	96, 5°/735
$(CH_3)_2GeCl_2$	-22°	119°/735
<u>Methylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren</u>		
$(CH_3)_3GeOClO_3$	5-6°	91-92°/11
$(CH_3)_3GeOREO_3$	107, 5-108, 5°	110-115°/1, 5 Subl.
$[(CH_3)_3GeO]_2SO_2$	138-139°	125-140°/1 Subl.
$(CH_3)_3GeOSO_2Cl$	-	78-85°/12 Zers.
$[(CH_3)_2GeSO_4]_n$	225-243°	235-245°/HV. Subl.
$[(CH_3)_3GeO]_2SeO_2$	147-148°	130-140°/1 Subl.
$[(CH_3)_3GeO]_2CrO_2$	61°	97-98°/1
$(CH_3)_3GeONO_2$	5°	62°/11
$[(CH_3)_3GeO]_3PO$	37°	102-103°/1
$[(CH_3)_3GeO]_3AsO$	46-47°	130-131°/1, 5
$[(CH_3)_3GeO]_3VO$	-	110-130°/1 Zers.
$(CH_3)_3GeOPOCl_2$	61°	55-65°/1 Subl.
$[(CH_3)_3GeO]_3B$	-25°	78-80°/12
$[(CH_3)_3GeOBO]_n$	74-76°	65-85°/1 Subl.

E. Beschreibung der Versuche

1. Ausgangsmaterialien

a. Lösungsmittel

Die bei den einzelnen Versuchen verwendeten Lösungsmittel mussten rein und vor allen Dingen absolut trocken sein. Das meist verwendete Benzol, welches thiophenfrei zu kaufen ist, wurde zu diesem Zwecke längere Zeit über Natrium aufbewahrt und anschliessend davon abdestilliert. Der Diäthyläther wurde zunächst mittels Eisen(II)-chlorid von Peroxiden befreit und anschliessend gleichfalls über Natrium getrocknet und von diesem abdestilliert. Tetrahydrofuran und Cyclohexan wurden ebenfalls nach üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet.

b. Germanium

Die zur Synthese der in dieser Arbeit beschriebenen Derivate von Methylgermanolen als reaktionsfähige Ausgangssubstanzen notwendigen Germanylverbindungen wie Germaniumtetrachlorid ^{50,131,132}, Tetramethylgerman ^{50,130,133}, Dimethyldichlorgerman, Trimethylchlorgerman, Dimethylgermoxan und Hexamethyldigermoxan mussten ohne Ausnahme in eigenen Versuchen aus metallischem Germanium dargestellt werden (vgl. B. V. und B. III.).

Als Bezugsquelle für Germaniummetall kann u. a. die Firma F. Franke, Frankfurt a. Main angegeben werden. Es soll aber auch an dieser Stelle nochmals dankend erwähnt werden, dass unsere Untersuchungen durch die kostenlose Überlassung von Germanium seitens der UNION-MINIERE du HAUT-KATANGA, 6, rue Montagne du Parc, Bruxelles 1, Belgique, wesentlich gefördert wurden.

c. Freie Säuren

Zur Darstellung von Methylgermanylestern wurde unter anderem die Reaktion von Methylchlorgermanen mit freien Säuren herangezogen. Die dabei zur Anwendung gekommenen freien Säuren, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure und Orthoborsäure sind sämtlich im Handel erhältlich.

d. Silbersalze

Die Grosszahl der in dieser Arbeit beschriebenen Methylgermanylester wurde durch Reaktion von Methylchlorgermanen mit Silbersalzen dargestellt. Während

Silbernitrat, Silbersulfat und Silbercarbonat ¹²⁹ käuflich waren, wurden Silberperchlorat ⁷³, Silberperiodat ¹²⁵, Silberpermanganat ¹²⁶, Silberperrhenat ⁷⁶, Silberchromat ¹²⁷, Silberorthophosphat ⁹², Silberorthoarsenat ^{105, 106} und Silberorthovanadat ¹¹⁴⁻¹¹⁶ im Laboratorium dargestellt. Vor ihrer Verwendung wurden diese Salze sorgfältig getrocknet und fein pulverisiert.

e. Säureanhydride

Unsere Versuche zeigten, dass Methylgermoxane mit Säureanhydriden unter Bildung von Methylgermanylestern reagieren. Von den verwendeten Säureanhydriden waren Phosphorpentoxid, Arsenpentoxid, Vanadinpentoxid, Chromtrioxid und Bortrioxid im Handel erhältlich. Schwefeltrioxid wurde durch Destillation aus Oleum, Selentrioxid ¹²⁵ durch Umsetzung von Kaliumselenat mit Schwefeltrioxid, Manganheptoxid ¹²⁸ durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Permanganat und Rheniumheptoxid durch Verbrennen von metallischem Rhenium im Sauerstoffstrom ⁷⁶⁻⁷⁹ dargestellt.

f. Säurechloride

Während Phosphoroxychlorid zu kaufen ist, konnten Vanadinoxychlorid ¹¹⁸ und Pyrophosphorylchlorid ⁹⁹ nach den genannten Methoden in hoher Reinheit und zufriedenstellender Ausbeute erhalten werden.

2. Hydrolyse von Trimethylfluorgerman

Versuch 1

Zweck: Darstellung von Trimethylgermanol

Durchführung: 3,90 g (28,53mmol) Trimethylfluorgerman wurden in 30 ml Diäthyläther gelöst und bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator langsam und tropfenweise mit einer 1n wässrigen Natronlauge versetzt. Nach Zugabe von 28,5 ml Lauge war der Farbumschlag von farblos nach rot zu beobachten gewesen. Man trennte nun die organische Lösungsmittelphase ab, schüttelte die wässrige Lösung noch dreimal mit je 10 ml Diäthyläther aus und unterwarf einen Teil der mit K_2CO_3 getrockneten Ätherauszüge einer Normaldruckdestillation. Der Rest der ätherischen Reaktionslösung wurde mit Natrium versetzt.

Ergebnis: Bei der Destillation konnte an Stelle des gewünschten Trimethylgermanols nur dessen intermolekulares Kondensationsprodukt, Hexamethyldigermoxan ($K_p = 137,5^\circ\text{C}/735 \text{ Torr}$), isoliert werden. Die Tatsache, dass bei Zugabe des Natriums zur undestillierten und getrockneten ätherischen Lösung keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten gewesen war, bewies, dass auch vor der Destillation kein Trimethylgermanol vorgelegen hat. Die Ausbeute an Hexamethyldigermoxan betrug 2,6 g (72,5 % der Theorie).

3. Hexamethyldigermoxan und Wasser

Versuch 2

Zweck: Darstellung von Trimethylgermanol

Durchführung: 1,0142 g (4 mMol) Hexamethyldigermoxan wurden in 25 ml reinem Wasser gelöst und mit dieser Lösung eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung bewies das Vorliegen von Trimethylgermanol. Um diese Substanz zu isolieren, wurde im folgenden die wässrige Lösung dreimal mit je 20 ml Diäthyläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge, die über K_2CO_3 getrocknet wurden, unterwarf man einer Normaldruckdestillation.

Ergebnis: Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab auf Grund der gefundenen Gefrierpunktserniedrigung ein Molekulargewicht von 128,5.

Tabelle 22: Molekulargewichtsbestimmung

Einwaage (g)	Wasser (ml)	Temp. $^\circ\text{C}$	Konstante von Wasser	Δt $^\circ\text{C}$	Molgewicht
1,014	25	22,5	1,853	0,29	128,5
Theorie für $(\text{CH}_3)_3\text{GeOH} =$					134,70
Theorie für $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O} =$					251,41

Die Destillation der Ätherauszüge dieser wässrigen Trimethylgermanollösungen führte nur zur Isolierung des intermolekularen Kondensationsproduktes von Trimethylgermanol, des in die Reaktion eingesetzten Hexamethyldigermoxans ($K_p = 137,5^\circ\text{C}/735$).

4. Trimethylchlorgerman und Silbercarbonat

Versuch 3

Zweck: Darstellung von Trimethylgermanol

Durchführung: Zu einer Suspension von 5,366 g (15 mMol) Silbercarbonat in 80 ml trockenem, thiophenfreiem Benzol wurden 4,593 g (30 mMol) Trimethylchlorgerman und 0,03 ml Wasser gegeben. Bei 60–70°C trat lebhafte CO₂-Entwicklung auf, wobei sich gleichzeitig das Silbercarbonat in käsiges Silberchlorid umwandelte. Nach etwa 1–1,5 Stunden war die Gasentwicklung beendet und die benzolische Lösung frei von Chlorid. Vom Silbersalzniederschlag wurde abdekantiert, dieser noch zweimal mit Benzol ausgewaschen und anschließend die gesamte Benzollösung einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Ergebnis: Bei einer Temperatur von 80°C destilliert zunächst das reine Benzol, bei 137–138°C/735 Torr eine klare, farblose Flüssigkeit, die auf Grund der Analysenergebnisse reines Hexamethyldigermoxan darstellte.

Tabelle 23: Analysenwerte von Hexamethyldigermoxan



Einwaage (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
5,2	-	3,257	-	-	7,01	7,22
7,2	8,232	-	28,80	28,66	-	-

5. Hexamethyldigermoxan und Aluminiumchlorid

Versuche 4 und 5

Zweck: Darstellung von Trimethylgermanyldichloroaluminat

Durchführung: Unter kräftigem Rühren wurde zu dem, in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Zweihalskolben befindlichen Aluminiumchlorid langsam die äquimolare Menge an Hexamethyldigermoxan zugefügt. Das Eindringen von Feuchtigkeit verhinderte ein auf den Rückflusskühler aufgesetztes Chlorcalciumrohr. Während Versuch 4 bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde, kühlte man in Versuch 5 das Aluminiumchlorid zunächst auf -50°C ab, gab vier bis fünf Tropfen der berechneten Menge an Hexamethyldigermoxan zu und erwärmte für 5 Minuten auf Zimmertemperatur. Vor jeder weiteren Zugabe von vier bis fünf Tropfen Hexamethyldigermoxan wurde das Reaktionsgemisch immer wieder auf -50°C abgekühlt und erneut auf 25°C er-

wärmt. Die Mengen des in die beiden Versuche eingesetzten Ausgangsmaterials sind Tabelle 24 zu entnehmen.

Ergebnis: Zwischen 0° und 20°C reagierte Hexamethyldigermoxan mit Aluminiumchlorid stark exotherm. Im Falle des durchwegs bei Zimmertemperatur durchgeführten Versuches 4 wurde das aus einer dunkelgefärbten Flüssigkeit und aus schwach braungefärbten Kristallen bestehende Reaktionsgemisch einer Normaldruckdestillation unterworfen. Die flüssige Reaktionskomponente ging dabei bei 96,5°C/Torr konstant über und erwies sich auf Grund der Ergebnisse quantitativer Chlorbestimmungen als reinstes Trimethylchlorgerman. Die Menge an isoliertem Trimethylchlorgerman überstieg die bei einer unter Bildung von Trimethylgermanyldichloroaluminat ablaufenden Reaktion zu erwartende Menge um nahezu das Doppelte. Die als Destillationsrückstand verbliebenen Kristalle liessen sich durch quantitative Chlor- und Aluminiumbestimmungen als Aluminiumoxychlorid identifizieren. Im Falle des unter wesentlich milderen Bedingungen durchgeführten Versuches 5 entstand eine homogene, braungefärbte, klare Flüssigkeit. Beim Abzug der unter 25°C/1 Torr flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches kam es zur Abscheidung von Kristallen, die durch weiteres Erwärmen auf 40°C/1 Torr getrocknet wurden. Die in einer mit flüssiger Luft gekühlten Wägefallende kondensierten Flüssigkeitsanteile wurden anschliessend noch einer Normaldruckdestillation unterworfen, wobei die Gesamtmenge bei 96,5°C/735 Torr übergang. Siedepunkt und Analysenwerte bestätigten die Verbindung als reines Trimethylchlorgerman. Die bei der Reaktion gleichzeitig erhaltenen Kristalle erwiesen sich als Aluminiumoxychlorid.

Zu diesen Ergebnissen ist zusammenfassend zu sagen, dass an Stelle des gesuchten Trimethylgermanyldichloroaluminats in jedem Falle nur dessen Zerstellungsprodukte, Trimethylchlorgerman und Aluminiumoxychlorid erhalten werden konnten.

Die Analysenwerte sind den Tabellen 25, 26 zu entnehmen.

Tabelle 24: Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit AlCl_3

Versuch	AlCl_3		$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$		Produkte					
	(g)	(mMol)	(g)	(mMol)	$(\text{CH}_3)_3\text{GeOAlCl}_2$		$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$		$(\text{AlOCl})_n$	
	(g)	(mMol)	(g)	(mMol)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
4	1,333	10	2,51	10	-	-	2,77	180,9	0,72	92,1
5	1,333	10	2,51	10	-	-	2,83	184,8	0,75	95,6

Tabelle 25: Analysenwerte für Trimethylchlorgerman
(CH₃)₃GeCl; Molgew. = 153, 162

Ver- such	Einwaage (mg)	n/10 NaOH (ml)	n/10 AgNO ₃ (ml)	% Cl gef.	% Cl ber.
4	125,7	8,18	-	23,07	23,16
4	101,1		6,6	23,14	23,16
5	89,3	5,82	-	23,10	23,16
5	127,5		8,29	23,10	23,16

Tabelle 26: Analysenwerte für Aluminiumoxychlorid
(AlOCl)_n; Molgew. = 78, 437

Ver- such	Einwaage (mg)	n/10 AgNO ₃ (ml)	Al ₂ O ₃ (mg)	% Al gef.	% Cl gef.	% Al ber.	% Cl ber.
4	87,6	10,93			44,24		45,20
4	186,2	-	118,2	33,6	-	34,4	-
5	69,4	8,80	-	-	44,97	-	45,20
5	172,7	-	110,6	33,9	-	34,4	-

6. Hexamethyldigermoxan und Lithiummethyl

Versuch 6

Zweck: Darstellung von Lithiumtrimethylgermanolat

Durchführung: Die Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Lithiummethyl wurde unter Feuchtigkeitsausschluss in inerter Stickstoffatmosphäre bei 20°C durchgeführt. Die apparative Anordnung bestand aus einem 100-ml-Rundkolben, auf dessen NS-14, 5-Schliffen ein Rückflusskühler und ein Tropftrichter aufgesetzt waren. Ein an diesem Kolben angesetzter Einweghahn erlaubte die Zuführung von trockenem Stickstoff. Dem Eindringen von Sauerstoff und Feuchtigkeit konnte mit einem am Rückflusskühler angebrachten Quecksilber-rückschlagventil wirksam begegnet werden. Zur intensiven Durchmischung des Kolbeninhaltes wurde ein Magnetrührer verwendet.

Die Umsetzung wurde in der Weise durchgeführt, dass man zu einer Lösung von 3,77 g (15 mMol) Hexamethyldigermoxan in 30 ml absolutem Diäthyl-äther 10 ml einer 1molaren ätherischen Lithiummethyllösung zutropfte. Die

erhaltene schwach getrübe Reaktionslösung wurde noch eine weitere Stunde bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels gerührt, dann unter Anwendung von Stickstoffüberdruck durch eine G3-Fritte filtriert und zuletzt bei 20°C/1 Torr eingedampft.

Ergebnis: Nach der Entfernung des Lösungsmittels sowie der nicht umgesetzten Anteile des im Überschuss eingesetzten Hexamethyldigermoxans verblieben 1,38 g an gelbstichigen, flockigen Lithium-trimethylgermanolat, was einer Rohausbeute von 98 % bezogen auf eingesetztes Lithiummethyl entspricht. Die Reinigung des Germanolats erfolgte durch Sublimation bei 215-235°C/1 Torr, wobei sich ein Grossteil der Verbindung unter Bildung von Hexamethyldigermoxan und Lithiumoxid zersetzte. Die Menge an reinem, weissen und flockigen Lithium-trimethylgermanolat entsprach mit 0,55 g einer Reinausbeute von 37 % d. Th.. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch. Zu ihrer Charakterisierung wurde eine quantitative C-, H- und Li-Analyse durchgeführt (vgl. Seite 11).

7. Lithium-trimethylgermanolat und Trimethylchlorsilan

Versuch 7

Zweck: Darstellung von Hexamethylgermanosiloxan

Durchführung: Zu einer ätherischen Lösung von 0,46 g (3,28 mMol) Lithium-trimethylgermanolat wurde unter Feuchtigkeitsausschluss die äquivalente Menge 0,358 g (3,28 mMol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Die Abscheidung von Lithiumchlorid erfolgte jedoch überraschender Weise nicht augenblicklich, sondern war erst nach halbstündigem Rückflusskochen zu beobachten gewesen. Die nach dem Abfiltrieren des Salzniederschlags erhaltene klare ätherische Reaktionslösung wurde unter Normaldruck fraktioniert destilliert.

Ergebnis: Bei 33,5°C geht der als Lösungsmittel verwendete Diäthyläther über. Die bei 116-117°C erhaltene Fraktion war reines Hexamethylgermanosiloxan. Die Menge von 0,571 g entspricht einer Ausbeute von 78 % d. Th.. Da das bei der Reaktion ausgefallene Lithiumchlorid in seiner Menge einem quantitativen Umsatz entsprach, ist die geringere Ausbeute an Hexamethylgermanosiloxan auf Verluste bei der Destillation zurückzuführen. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte durch Aufnahme eines Infrarotspektrums (vgl. Seite 14).

8. Lithium-trimethylgermanolat und Trimethylchlorgerman

Versuch 8

Zweck: Darstellung von Hexamethyldigermoxan

Durchführung: Die Durchführung erfolgte analog Versuch 5. Zur Reaktion kamen 0,633 g (4,5 mMol) Lithium-trimethylgermanolat und 0,689 g (4,5 mMol) Trimethylchlorgerman.

Ergebnis: Die Bestimmung des bei der Reaktion ausgefallenen Lithiumchlorids ergab einen Wert, der einem quantitativen Umsatz entsprach. Durch Verluste bei der destillativen Aufarbeitung der Reaktionslösung betrug die Ausbeute an reinem Hexamethyldigermoxan jedoch nur 75,13 % d. Th. (0,850 g). Der Siedepunkt der Verbindung lag bei 137,5°C unter einem Druck von 735 Torr. Die Identifizierung wurde an Hand eines Infrarotspektrums vorgenommen (vgl. Seite 14).

9. Elementares Germanium und Methylchlorid

Versuche 9-13

Zweck: Darstellung von Dimethyldichlorgerman

Durchführung: Das für die Reaktion bestimmte Germanium wurde soweit zerkleinert, bis es als feines, bleigraues Pulver vorlag. Dieses Pulver wurde mit 20 Gewichtsteilen Kupferpulver innig vermischt und sorgfältig auf Glaswolle verteilt in ein Jenaerglasrohr von 75 cm Länge und einem Durchmesser von 3 cm eingeführt. Zur Aufnahme und Beheizung des Reaktionsrohres diente ein elektrischer Heräus-Röhrenofen, der mit Hilfe eines regelbaren Widerstandes auf jede Temperatur zwischen 50 und 1000°C zu bringen war. Um ein glattes Abfließen der während der Reaktion entstehenden und ausserhalb der Heizzone kondensierenden flüssigen Umsetzungsprodukte zu ermöglichen, brachte man den Ofen in eine um 30° gegen die Auflagefläche geneigte Lage. Durch das höher gelegene Ende des Rohres wurde von Wasser und Chlorwasserstoff befreites Methylchlorid zugeführt. Der Druckausgleich wurde durch Einschalten eines Quecksilbersicherheitsventils gewährleistet. Das nach unten geneigte Ende des Rohres stand mit einem daran senkrecht befestigtem Liebig-Kühler in Verbindung, dessen Ende die zur Aufnahme des flüssigen Reaktionsproduktes bestimmte Vorlage trug. An dieses mit Eiswasser gekühlte Kondensationsgefäß schloss sich eine auf -78°C gekühlte Falle sowie ein mit Chlorcalcium gefülltes Trockenrohr an. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wurde so geregelt, dass etwa pro Stunde 7-8 g Methylchlorid mit der ruhenden Kontaktmasse in Berührung kamen. Dies entsprach einer Zahl von 2 bis 3 Blasen pro Sekunde. Die Geschwindigkeit der Reaktion erreichte bei 360°C ein erträgliches Mass und führte zur Umsetzung von 24 g Germanium im Verlauf von 5 bis 6 Tagen.

Ergebnis: Die nach Beendigung der Umsetzung im Kondensationsgefäß vorliegende Flüssigkeit liess man auf Zimmertemperatur aufwärmen, wobei grosse Mengen an Methylchlorid entwichen; anschliessend wurde sie durch fraktionierte Normaldruckdestillation in ihre Bestandteile zerlegt. Bei 105-115°C wurde etwa ein Viertel der Substanz als $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ enthaltender Vorlauf abgetrennt. Bei einer konstanten Temperatur von 119°C/735 Torr destillierte das als Hauptprodukt gebildete Dimethyldichlorgerman. Als Destillationsrückstand verblieb eine geringe Menge einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit.

Bei Betrachtung des aus dem Ofen genommenen Reaktionsrohres liess sich feststellen, dass einerseits gröbere Germaniumsplitter unumgesetzt zurückgeblieben waren und dass sich andererseits beträchtliche Mengen an amorphem Kohlenstoff auf der Glaswolle niedergeschlagen hatten.

Die Ausbeute an reinem Dimethyldichlorgerman lag, bezogen auf eingesetztes Germanium, in der Höhe von 50-55 %.

Tabelle 27 zeigt die bei den einzelnen Versuchen eingesetzte Menge an Germaniummetall, die herrschenden Reaktionsbedingungen sowie die Höhen der Ausbeuten an Dimethyldichlorgerman.

Tabelle 27

Versuch Nr.	Germanium Ge (g)	Kupfer Cu (g)	Start- temp. (°C)	Reakt.- temp. (°C)	Reakt.- zeit (Std.)	Umsatz an Ge (%)	Reakt.- Gemisch (g)	$(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ (g)	Ausbeute an $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ bez. auf Reakt.-Gemisch	
									bez. auf Reakt.-Gemisch	bez. auf Ge
9	30	12	310	360	144	75	56	39,20	70,00 %	54,64 %
10	28	9	310	360	120	75	53	36,90	69,62 %	55,12 %
11	30	6	310	360	120	74	55	37,00	67,27 %	51,57 %
12	30	6	310	400	120	80	60	36,50	60,83 %	50,88 %
13	30	6	310	320	196	39,3	29	21,75	75,00 %	30,32 %

10. Germaniumtetrachlorid und Methylmagnesiumjodid

Versuch 14

Zweck: Darstellung von Trimethylchlorgerman

Durchführung: Die Umsetzung von Germaniumtetrachlorid mit Methylmagnesiumjodid im Molverhältnis 1:3 hatte unter vollkommenem Feuchtigkeitsausschluss stattzufinden. In einem 2-Liter-Dreihalskolben, durch dessen mittleren Schliff ein KPG-Rührer eingeführt wurde und dessen beide seitlichen Schläffe mit einem

Tropftrichter bzw. mit einem Calciumchloridrohr versehenen Rückflusskühler verbunden waren, wurden 21,44 g (0,1 Mol) Germaniumtetrachlorid, gelöst in 300 ml trockenem Äther, vorgelegt. Unter intensivem Rühren wurden im Verlauf von 3 Stunden 162,5 ml (0,3 Mol) einer ätherischen Methylmagnesiumjodid-Lösung zugetropft. Während des Verlaufs der schwach exothermen Methylierungsreaktion fiel beständig Magnesiumhalogenid in Form eines voluminösen, einem Hydroxyd gleichenden Niederschlags aus. Zur Flüssighaltung des Kolbeninhaltes wurde die Zugabe weiterer 1000 ml trockenen Diäthyläthers notwendig. Nach Beendigung der Umsetzung wurde unter Rückflusskochen noch weitere 24 Stunden gerührt, dann vom Niederschlag abfiltriert und die rotbraun gefärbte Ätherlösung über eine Kolonne destilliert. Das bei 33°C übergehende Lösungsmittel wurde zum viermaligen Auswaschen des Salzniederschlags verwendet, um dann erneut der Destillation unterworfen zu werden.

Ergebnis: Nach Abzug des Äthers blieben 12,8 g einer braun gefärbten Flüssigkeit zurück, bei deren Destillation unter Normaldruck 8,4 g einer gelben Flüssigkeit zwischen 80 und 145°C kontinuierlich übergingen. Das als Rückstand verbliebene gelbe Öl zersetzte sich beim Destillieren bei einem Druck von 12 Torr unter Abscheidung von Jod und Zurücklassung eines Polymeren. Der qualitative Halogennachweis, ausgeführt an einer Probe des gelben Kondensats, fiel sowohl für Chlorid als auch für Jodid stark positiv aus. Auf eine quantitative Bestimmung des Halogens wurde verzichtet. Das Gaschromatogramm wies 7 Peaks auf. Der polymere Rückstand war in Wasser nur in geringem Masse löslich. Die wässrige Phase enthielt nachweisbare Mengen an Chlorid und Jodid. In dem als Lösungsmittel verwendeten Äther konnte kein Tetramethylgerman nachgewiesen werden.

11. Germaniumtetrachlorid und Tetramethylgerman

Versuch 15

Zweck: Darstellung von Trimethylchlorgerman

Durchführung: 4,0 g (0,03 Mol) Tetramethylgerman wurden zusammen mit 2,15 g (0,01 Mol) Germaniumtetrachlorid in einem Bombenrohr 24 Stunden auf 100°C erhitzt.

Ergebnis: Bei der Destillation des nach dem Öffnen des Bombenrohres vorliegenden Substanzgemisches konnte bei 43,5°C/725 Torr das eingesetzte Tetramethylgerman, bei 82,5°C/725 Torr das eingesetzte Germaniumtetrachlorid unverändert zurückerhalten werden.

12. Dimethyldichlorgerman und Methylmagnesiumchlorid

Versuch 16

Zweck: Darstellung von Trimethylchlorgerman

Durchführung: Zu der in einem mit Rückflusskühler, KPG-Rührer und Tropftrichter ausgestatteten 2-Liter-Drehalskolben befindlichen Lösung von 40,27 g (0,232 Mol) Dimethyldichlorgerman in 350 ml trockenem Diäthyläther tropfte man unter intensivem Rühren langsam 250 ml einer ätherischen Methylmagnesiumchlorid-Lösung (0,232 Mol). Ein auf dem Rückflusskühler aufgesetztes Calciumchloridrohr verhinderte das Eindringen von Feuchtigkeit. Während der Umsetzung bei 0°C konnte eine kontinuierliche Abscheidung von Magnesiumchlorid beobachtet werden. Da der Niederschlag äusserst voluminös ausfiel, war zur Flüssighaltung des Kolbeninhaltes die Zugabe weiterer 800 ml trockenen Diäthyläthers nötig gewesen. Nach vollständiger Zugabe des Methylierungsmittels wurde die entstandene Suspension noch weitere 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, anschliessend der Magnesiumchloridniederschlag abzentrifugiert und die erhaltene klare Lösung über eine Widmer-Kolonne destilliert.

Ergebnis: Nach Abzug des Diäthyläthers verblieben 11 g Rohprodukt. Durch Ätherextraktion und Erhitzen des abzentrifugierten Salzniederschlags im Vakuum konnten weitere 3,5 g einer höher als Äther siedenden Flüssigkeit erhalten werden. Diese wurde zusammen mit dem Rohprodukt bei Normaldruck destilliert.

Dabei wurde erhalten:

Fraktion a: 95-98°C/730 Torr	6,2 g
Fraktion b: 119°C/730 Torr	6,8 g
Rückstand:	1,5 g

Zur Analyse wurde wie üblich die quantitative Bestimmung des bei der Hydrolyse von Methylchlorgermanen freigesetzten Chlorwasserstoffs durch Titration mit eingestellter Silbernitratlösung herangezogen. Tabelle 28 sind die erhaltenen Werte zu entnehmen.

Nochmalige fraktionierte Destillation der Fraktion a brachte keine weitere Verbesserung der Analysenwerte mit sich.

Tabelle 28

Fraktion	Einwaage (mg)	n/10 AgNO ₃ (ml)	Cl (gef.) (mg)	Cl (gef.) (%)
a	150,0	9,50	33,69	22,46
a	115,2	7,28	25,82	22,42
b	230,7	26,36	93,48	40,52
b	178,2	20,46	72,56	40,72
Theoretischer Wert für Trimethylchlorgerman				23,16 % Cl
Theoretischer Wert für Dimethyldichlorgerman				40,85 % Cl

13. Dimethyldichlorgerman und Lithiummethyl

Versuche 17-21

Zweck: Darstellung von Trimethylchlorgerman

Durchführung: Zur Durchführung der fünf Versuche wurde die in Abbildung 5 gezeigte Apparatur verwendet, die es ermöglichte unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss zu arbeiten.

Sie bestand aus einem 500 ccm fassenden Dreihalskolben (A), auf dessen mittleren Schliff ein mit einem Calciumchloridrohr versehener Liebigkühler (B) aufgesetzt war. Der seitliche Schliff (C) diente der Zuführung von trockenem Stickstoff und damit der Aufrechterhaltung einer inerten Gasatmosphäre während des Reaktionsverlaufs. Ein mit einem Hahn versehenes Heberrohr (D) stellte die Verbindung zwischen Kolben (A) und dem die ätherische Lithiummethyllösung enthaltenden Kolben (E) her. Die zweite Öffnung des Kolbens (E) war mit einem Schliffstöpsel verschlossen.

Im Reaktionsgefäß A befand sich die der Lithiummethylkonzentration äquivalente Menge an Dimethyldichlorgerman in 100 ccm absolutem Äther gelöst. Der bei Zimmertemperatur über der im Kolben E befindlichen ätherischen Lithiummethyllösung herrschende Ätherdruck genügte, das Heberrohr beim erstmaligen, kurz zeitigen Öffnen des Hahnes F mit Flüssigkeit zu füllen und ermöglichte im weiteren durch entsprechendes Einstellen des Hahnes die kontinuierliche Zugabe des Methylierungsmittels zum vorgelegten Dimethyldichlorgerman im Kolben A. Die Geschwindigkeit der Tropfenfolge wurde so reguliert, dass im Verlauf von 2 bis 3 Sekunden ein Tropfen in die Dimethyldichlorgermanlösung gelangte. An der Eintropfstelle schied sich augenblicklich weisses, kristallines

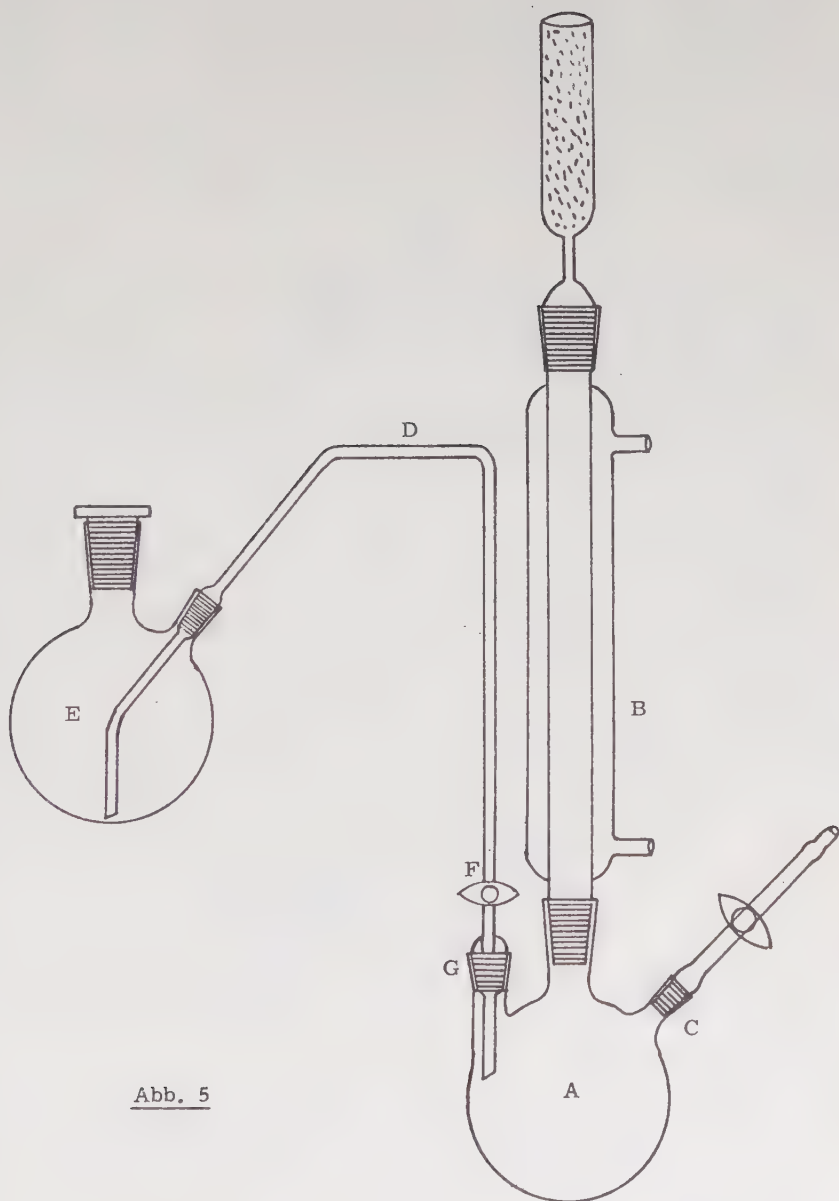


Abb. 5

Lithiumchlorid aus. Die Methylierungsreaktion verlief stark exotherm. Die freiwerdende Wärme hätte genügt, den Äther schon kurz nach dem Reaktionsstart zum Sieden zu bringen. Um dies jedoch wegen der bei höherer Temperatur begünstigten Bildung von Tetramethylgerman zu verhindern, wurde der Kolben A während der Umsetzungsdauer von etwa zwei Stunden mit einem Eisbad gekühlt. Ein Magnetrührer sorgte für eine intensive Durchmischung des Reaktionsgutes. Die letzten Reste der Lithiummethyllösung wurden durch Erwärmen des Kolbens E mit einem Wasserbad durch den Heber hoch gedrückt. Anschliessend unterbrach man den Stickstoffstrom, entfernte den Heber zusammen mit Kolben E, verschloss die Schiffe C und G sorgfältig und rührte die bei der Umsetzung entstandene Suspension 4 Stunden unter Rückflussskochen des Lösungsmittels. Nach dem Abkühlen ersetzte man den Rückflusskühler durch eine, mit einem 500 ccm fassenden Kolben verbundene G3-Fritte (siehe Abb.6). Unter Anwendung eines Stickstoffdruckes von 100 Torr, reguliert durch ein Quecksilberüberdruckventil, wurde durch einfaches Kippen der Geräteanordnung vom Lithiumchloridniederschlag abfiltriert und der verbliebene Salzurückstand anschliessend noch zweimal mit frischem, reinem Äther ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde gemeinsam mit der im Durchschnitt 400 ccm betragenden, direkt aus der Reaktion stammenden Ätherlösung über eine Widmerkolonne destilliert. Der zurückbleibende, höher als Äther siedende Anteil stellte somit das Rohprodukt der Methylierungsreaktion dar.

Ergebnis: Die bei Normaldruck unter Verwendung einer Drehbandkolonne durchgeführte Destillation des leicht gelb gefärbten, flüssigen Rohproduktes führte nach einem geringen Vorlauf zu zwei scharf getrennten Fraktionen;

Vorlauf: 33,5°C (730 Torr)

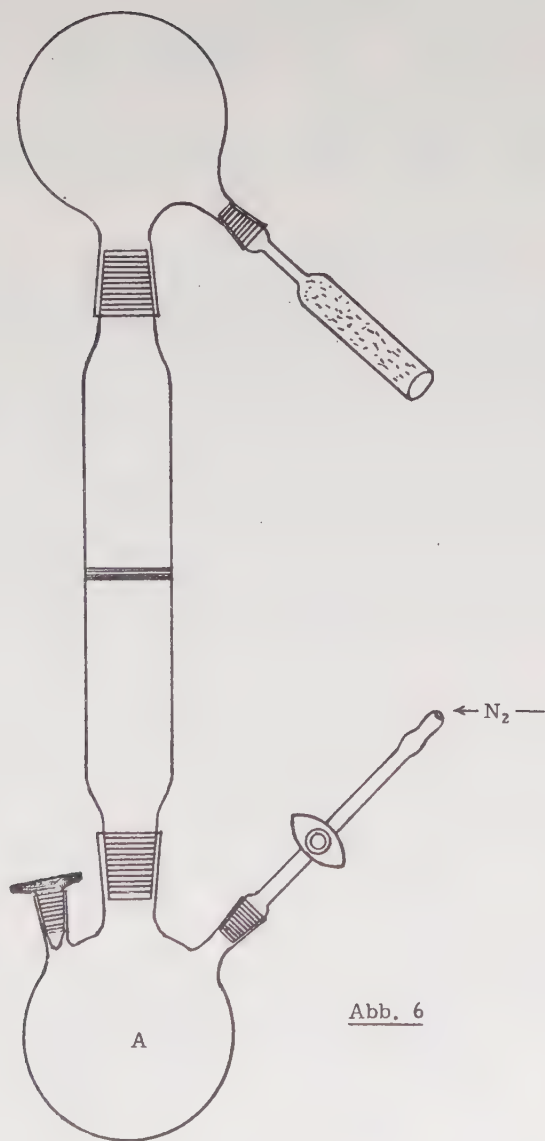
Fraktion a: 96,5°C (730 Torr)

Fraktion b: 119-120°C (730 Torr)

Der Vorlauf bestand bei allen 5 durchgeführten Versuchen aus mit Spuren an mitgerissenem Methylchlorgerman verunreinigtem Diäthyläther, Reste des Lösungsmittels.

Die für Fraktion a erhaltenen Chlorwerte ergaben, dass die bei 96,5°C siedende, klare und farblose Flüssigkeit zu durchschnittlich 95 % aus Trimethylchlorgerman bestand. Die Ausbeuten betrugen etwa 30 %, bezogen auf die molare Menge des eingesetzten Dimethyldichlorgermans.

Die für Fraktion b erhaltenen Analysenwerte liessen deren Identifikation als unumgesetztes Dimethyldichlorgerman zu. Der gefundene prozentuale Chlorgehalt wich um nur maximal 0,45 % von dem für Dimethyldichlorgerman be-



rechneten Wert ab.

Der Destillationsrückstand entsprach volumenmässig mit 1-2 ccm immer dem toten Volumen der Drehbandkolonne. Bezog man den für ihn durch Analyse erhaltenen Chlorgehalt auf Dimethyldichlorgerman als einzige chlorhaltige Komponente des Rückstands, so entsprach die Menge dieser Komponente etwa 30 % der Gesamtmenge.

Die Analysen erfolgten stets durch Titration der bei der Hydrolyse von Methylchlorgerman entstehenden Salzsäure mittels n/10 Silbernitratlösung nach der Methode von Volhard.

Der anschliessenden Tabelle 29 sind die verschiedenen Mengen der bei den durchgeführten Versuchen 17-21 eingesetzten Ausgangssubstanzen zu entnehmen sowie die jeweils erhaltenen Mengen an Rohprodukt, deren gewichtmässige Aufteilung in Fraktion a, b und Rückstand, der durch Analyse für das Rohprodukt, die beiden Fraktionen und den Destillationsrückstand erhaltene prozentuale Chlorgehalt, ferner die auf die in den jeweiligen Versuch eingesetzte Dimethyldichlorgermanmenge bezogene Ausbeute. Als Mass für die Reinheit der Produkte sind ausserdem die Abweichungen der ermittelten Chlorwerte vom jeweiligen theoretischen Wert angegeben. Der letzten Zeile können die jeweiligen Mengen des nicht mehr nachweisbar gewesenen Ausgangsmaterials, Dimethyldichlorgerman entnommen werden.

Tabelle 29

Versuch Nr.		17	18	19	20	21
LiCH ₃	(Mol)	0,110	0,130	0,125	0,069	0,109
	(g)	19,10	22,57	21,70	11,98	18,92
(CH ₃) ₂ GeCl ₂	(Mol)	0,110	0,130	0,125	0,069	0,109
	(ccm)	12,86	15,12	14,54	8,03	12,66
Lösgm.	(ccm)	400	400	420	420	400
<u>Rohprodukt</u>						
	(g)	17,00	20,50	18,50	9,50	16,50
Clgef.	(%)	32,96	33,20	33,42	31,61	31,29

Versuch Nr.		17	18	19	20	21
<u>Fraktion a</u>		Trimethylchlorgerman				
Ausbeute	(g)	5,30	6,70	5,70	2,80	5,50
Ausbeute	(%)	31,47	33,66	29,78	29,47	32,96
Cl _{gef.}	(%)	21,60	21,68	21,79	22,38	22,25
Cl _{ber.}	(%)	23,16	23,16	23,16	23,16	23,16
Fehler	(%)	-6,74	-6,39	-5,92	-3,37	-3,93

<u>Fraktion b</u>		Dimethyldichlorgerman				
Ausbeute	(g)	10,20	12,80	11,60	5,40	9,00
Ausbeute	(%)	53,41	56,72	62,70	45,08	47,56
Cl _{gef.}	(%)	41,02	40,98	41,02	40,93	40,75
Cl _{ber.}	(%)	40,85	40,85	40,85	40,85	40,85
Fehler	(%)	+0,42	+0,34	+0,44	+0,22	-0,22

<u>Rückstand</u>		Dimethylchlorgerman u. chlorfreie Verb.				
Menge	(g)	1,50	1,00	1,20	1,30	2,00
Cl _{gef.}	(%)	11,28	10,87	15,23	12,82	13,54
(CH ₃) ₂ GeCl ₂	(%)	2,17	1,18	2,06	3,42	3,50
(CH ₃) ₂ GeCl ₂	(g)	0,41	0,27	0,45	0,41	0,66

<u>Fehlbetrag</u>						
(CH ₃) ₂ GeCl ₂	(%)	12,95	8,44	5,46	22,03	15,98
(CH ₃) ₂ GeCl ₂	(g)	2,47	1,90	1,18	2,64	3,02
(CH ₃) ₂ GeCl ₂	(ccm)	1,65	1,27	0,79	1,76	2,02

<u>LiCH₃</u>						
Umsatz	(%)	100	100	100	100	100
für (CH ₃) ₃ GeCl	(%)	31,47	33,66	29,78	29,47	32,96
für (CH ₃) ₄ Ge	(%)	25,90	16,88	10,92	44,06	31,96
Wurtz-Reaktion	(%)	42,63	49,46	59,30	26,47	35,08

14. Trennung von Diäthyläther und Trimethylchlorgerman

Versuch 22

Zweck: Entfernung des im Trimethylchlorgerman als Verunreinigung enthaltenen Äthers durch fraktionierte Destillation

Durchführung:

Die aus den Versuchen 17 bis 21 erhaltenen Anteile an mit bis zu 6,7 % mit Äther verunreinigtem Trimethylchlorgerman wurden vereinigt und der fraktionierten Destillation an der Drehbandkolonne unterworfen. Das Rückflussverhältnis wurde mit 1:10 gewählt.

Ergebnis: Bei der ersten und zweiten Destillation liessen sich noch kleine Mengen an Äther abtrennen, bei der dritten Destillation konnte jedoch keine weitere Aufteilung in zwei Fraktionen mehr erreicht werden. Die gesamte Substanz ging bei 96,5-97°C/730 Torr konstant über. Die Analyse wurde wie üblich durch Titration des bei der Hydrolyse entstehenden freien Chlorwasserstoffs mit 1/10 n Silbernitratlösung durchgeführt und ergab das aus Tabelle 30 zu ershende Ergebnis.

Tabelle 30

Einwaage (mg)	1/10n AgNO ₃ (ml)	Cl (gef.) (mg) (%)	Cl (ber.) (%)	Abweichung (%)
147,9	9,38	33,26 22,49	23,16	2,89
112,0	7,09	25,14 22,45	23,16	3,07

Versuch 23

Zweck: Entfernung der restlichen 3 % Äther aus Trimethylchlorgerman mittels Aluminiumchlorid

Durchführung:

5 ccm des aus Versuch 20 erhaltenen Trimethylchlorgerman, welches noch 3 % Äther als Verunreinigung enthielt, wurden mit einer Spatelspitze wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Die entstandene hellgelbe Lösung wurde 4 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und anschliessend destilliert.

Ergebnis: Die bei 97°C übergehende Flüssigkeit wurde abgetrennt und wie üblich durch Titration des bei Zugabe einer Probe zu überschüssigem Wasser entstehenden freien Chlorwasserstoffs mit 1/10 n Silbernitratlösung analysiert. Die erhaltenen Analysenwerte sind anschliessender Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 31: Analysenwerte für mit Aluminiumchlorid gereinigtes Trimethylchlorgerman ($(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$; Molgew. = 153,162

Einwaage (mg)	n/10 AgNO_3 (ml)	Cl (gef.) (%)	Cl (ber.) (%)	Abweichung v. th. Wert (%)
97,8	6,35	23,03	23,16	0,56
158,3	10,29	23,05	23,16	0,46

Versuch 24

Zweck: Entfernung des im Trimethylchlorgerman als Verunreinigung enthaltenen Diäthyläthers durch präparative Gaschromatographie

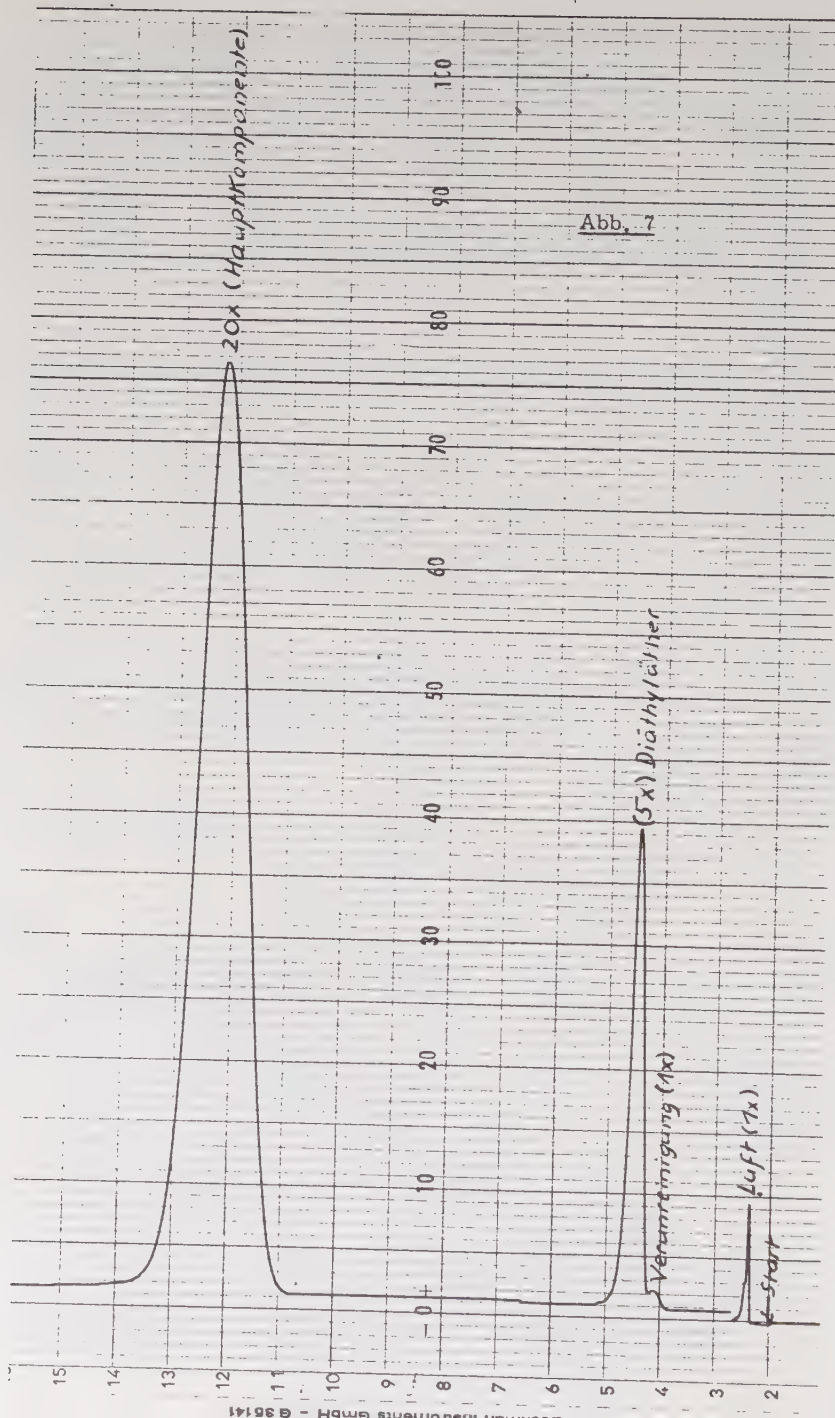
Durchführung:

Die von der Firma "Beckman Instruments" freundlicherweise durchgeführte gaschromatographische Trennung des aus 3 % Diäthyläther und 97 % Trimethylchlorgerman bestehenden Azeotrops, führte zur Isolierung reinsten Trimethylchlorgermans. Das bei der Trennung gleichzeitig aufgenommene Chromatogramm zeigt Abbildung 7.

Die zu zuverlässigen Ergebnissen führende potentiometrische Titration der bei der Hydrolyse von Trimethylchlorgerman entstehenden Salzsäure ergab Werte, die um nur 0,5 % vom theoretischen Chlorgehalt abwichen. Sie sind anschliessender Tabelle 32 zu entnehmen.

Tabelle 32: Analysenwerte des auf gaschromatographischem Wege gereinigten Trimethylchlorgermans ($(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$; Molgew. = 153,162

Einwaage (mg)	n/10 AgNO_3 (ml)	n/10 NaOH (ml)	% Cl gef.	% Cl ber.	Abweichung v. th. Wert (%)
87,1	5,66		23,04	23,16	0,51
111,2		7,25	23,12	23,16	0,17



15. Umsetzungen von Methylchlorgermanen mit Silbersalzen anorganischer Sauerstoffsäuren

Versuche 25 bis 39

Zweck: Darstellung bisher unbekannter Dimethyl- und Trimethylgermanyester anorganischer Sauerstoffsäuren

Durchführung:

An dieser Stelle soll für die Durchführung der Reaktionen von Methylchlorgerman mit Silbersalzen anorganischer Sauerstoffsäuren eine allgemein gültige Vorschrift gegeben werden, die es erlaubt, in Kombination mit Tabelle 33 die experimentellen Daten dieser Versuche insgesamt zu überblicken.

Die apparative Anordnung, die in jedem Falle den experimentellen Anforderungen voll genügt, bestand aus einem Zweihalskolben, dessen NS-Schliffe mit einem Rückflusskühler bzw. einem Tropftrichter versehen waren. Das Eindringen von Feuchtigkeit wurde durch ein auf den Kühler aufgesetztes Calciumchloridrohr verhindert. Ein elektrisch heizbarer Magnetrührer sorgte sowohl für die innige Durchmischung des Reaktionsgutes als auch für die Aufrechterhaltung der zur Umsetzung nötigen Temperatur.

Die Umsetzungen selbst werden wie folgt durchgeführt:

Die genau gewogene Menge des jeweiligen trockenen und fein pulverisierten Silbersalzes wird im gewählten, absolut wasserfreien Lösungsmittel suspendiert und etwa 20 Minuten intensiv gerührt. Hat sich in der Suspension das Verteilungsgleichgewicht eingestellt, so tropft man die stöchiometrisch berechnete Menge an Methylchlorgerman langsam und unter fortgesetztem Rühren hinzu. Nach Ablauf der betreffenden Reaktionszeit ersetzt man den Tropftrichter durch eine mit einem Kolben versehene G3-Umkehrfritte und verschliesst nach Entfernung des Kühlers den zweiten Schliff mit einem Schliffstöpsel. Diese Operationen müssen schnell und sorgfältig ausgeführt werden, um ein Eindringen von Feuchtigkeit und die dadurch bedingte Hydrolyse des Reaktionsproduktes zu vermeiden. Durch Drehen der Apparatur und Anlegen von Vakuum wird vom Silbersalz abfiltriert und der Salzurückstand noch zweimal mit kleinen Lösungsmittelmengen nachgewaschen. Das erhaltene klare Filtrat wird nun anschliessend im Vakuum vom Lösungsmittel und nicht umgesetzten Methylchlorgerman befreit und der zurückbleibende Methylgermanyester zur Bestimmung der Rohausbeute gewogen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt im Anschluss daran durch ein- oder mehrmalige Vakuumdestillation oder auch durch Sublimation unter vermindertem Druck. Zwischen der Destillations- oder

Sublimationsapparatur und der Pumpe muss stets eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle oder ein Trockenrohr eingeschaltet sein. Das gereinigte Präparat wird nun zur Bestimmung der Ausbeute gewogen und anschliessend analysiert.

Ergebnisse: Die Versuchsergebnisse sind im Abschnitt B dieser Arbeit ausführlich beschrieben und in der letzten Spalte von Tabelle 33 zusammengestellt.

16. Umsetzungen von Methylgermoxanen mit Säureanhydriden

Versuche 40 bis 49

Zweck: Darstellung von Methylgermanyolestern durch Reaktion von Methylgermoxanen mit Säureanhydriden

Durchführung:

Im folgenden wird der Weg beschrieben, der bei der Durchführung aller in Tabelle 34 zusammengestellten Versuche eingeschlagen wurde.

Die Versuchsanordnung bestand aus einem 5-ml-Einhalskolben, auf welchen ein mit drei Schliffen versehenes Gabelstück aufgesetzt war. Das senkrechte Ende dieses Gabelstückes war mit einem Rückflusskühler verbunden, das seitliche Ende trug einen Tropftrichter oder im Falle der Zugabe einer Festsubstanz eine Einwurfbirne. Ein am Rückflusskühler angebrachtes Chlorcalciumrohr verhinderte das Eindringen von Feuchtigkeit. Zur Durchmischung und zur Erhitzung des Reaktionsgemisches diente ein mit einer Heizplatte versehener Magnetrührer.

Die Reaktion selbst wird in der Weise durchgeführt, dass man zum vorgelegten Methylgermoxan die entsprechende stöchiometrische Menge an Säureanhydrid zutropft oder dieses - wenn es in fester Form vorliegt - durch Schwenken der Einwurfbirne in kleinen Anteilen nach und nach einwirft.

Im Falle der Einwirkung von Rheniumheptoxid, Schwefeltrioxid, Selentrioxid und Chromtrioxid auf Hexamethyldigermoxan und im Falle der Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Dimethylgermoxan entstehen die entsprechenden Methylgermanyester innerhalb weniger Minuten in quantitativer Ausbeute. Sie können ohne weitere Umstände sofort durch Sublimation bzw. Destillation gereinigt werden.

Im Falle der Umsetzungen von Hexamethyldigermoxan mit Phosphorpentoxid, Arsenpentoxid, Vanadinpentoxid und Bortrioxid werden die nach Ablauf der angegebenen Reaktionszeit noch ungelöst vorliegenden Anteile an Säureanhydrid mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert und die auf diesem Wege erhaltene klare Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur von nicht umgesetztem Hexamethyl-

Ansätze zur Darstellung von Methylgermanylenestern durch Reaktion von Methylchlorgerman mit Silbersalzen

Versuch	Silbersalz (Formel) g mMol	Chlorgerman (Formel) g mMol	Lös., -mittel (Formel) ml	Reakt.- zeit Stdn.	Reakt.- temp. °C	Produkt (Formel) g % d. Th.
25	AgClO ₄ 1,659 8	(CH ₃) ₃ GeCl 1,225 8	C ₆ H ₆ 20	3	25	(CH ₃) ₃ GeOClO ₃ 1,668 96 %
26	AgJO ₄ 2,988 10	(CH ₃) ₃ GeCl 1,532 10	C ₆ H ₆ 20	24	80	(CH ₃) ₃ GeOJO ₃ keine Reaktion
27	AgMnO ₄ 2,268 10	(CH ₃) ₃ GeCl 1,532 10	C ₆ H ₆ 25	2	25	(CH ₃) ₃ GeOMnO ₃ keine Reaktion
28	AgReO ₄ 1,075 3	(CH ₃) ₃ GeCl 0,459 3	C ₆ H ₆ 20	2	25	(CH ₃) ₃ GeOReO ₃ 0,850 77 %
29	AgReO ₄ 1,433 4	(CH ₃) ₂ GeCl ₂ 0,347 2	C ₆ H ₆ 20	8	25	(CH ₃) ₂ Ge(ReO ₄) ₂ keine Reaktion
30	Ag ₂ SO ₄ 0,998 3,2	(CH ₃) ₃ GeCl 0,980 6,4	C ₆ H ₆ 25	5	25	[(CH ₃) ₃ GeO] ₂ SO ₂ 0,711 67 %
31	Ag ₂ SO ₄ 6,237 20	(CH ₃) ₂ GeCl ₂ 3,471 20	THF od. Äther 25	100	65 od. 35	[(CH ₃) ₂ GeSO ₄] _x 0,278 7 %
32	Ag ₂ SeO ₄ 2,870 8	(CH ₃) ₃ GeCl 2,45 16	C ₆ H ₆ 20	2	25	[(CH ₃) ₃ GeO] ₂ SeO ₂ 2,016 66,6 %
33	Ag ₂ SeO ₄ 3,118 10	(CH ₃) ₂ GeCl ₂ 1,736 10	C ₆ H ₆ 20	24	20-60	[(CH ₃) ₂ GeSeO ₄] _x keine Reaktion
34	Ag ₂ CrO ₄ 1,991 6	(CH ₃) ₃ GeCl 1,838 12	C ₆ H ₆ 20	4	0-25	[(CH ₃) ₃ GeO] ₂ CrO ₂ 1,318 62,5 %
35	AgNO ₃ 2,497 14,7	(CH ₃) ₃ GeCl 2,251 14,7	THF	3	0	(CH ₃) ₃ GeONO ₂ 0,970 36,7 %
36	Ag ₃ PO ₄ 3,629 8,7	(CH ₃) ₃ GeCl 3,984 26	C ₆ H ₆ od. C ₆ H ₁₂ 35	5	25-50	[(CH ₃) ₃ GeO] ₃ PO 3,158 81,3 %
37	Ag ₃ AsO ₄ 4,625 10	(CH ₃) ₃ GeCl 4,595 30	C ₆ H ₆ 35	6	80	[(CH ₃) ₃ GeO] ₃ AsO 1,904 38,7 %
38	Ag ₃ VO ₄ 4,386 10	(CH ₃) ₃ GeCl 4,595 30	C ₆ H ₆ 35	3	25	[(CH ₃) ₃ GeO] ₃ VO 3,047 65,1 %
39	Ag ₂ CO ₃ 5,366 15	(CH ₃) ₃ GeCl 4,593 30	C ₆ H ₆ 80	12	80	[(CH ₃) ₃ GeO] ₂ CO keine Reaktion

Tabelle 34

Ansätze zur Darstellung von Methylgermanylestern durch Reaktion von Methylgermoxan mit Säureanhydriden

Versuch	Säureanhydrid (Formel) g mMol		Methylgermoxan (Formel) g mMol		Reakt.-zeit Std.	Reakt.-temp. °C	Produkt (Formel) g % d. Th.	
40	Re_2O_7 1,216 2,5		$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_2\text{O}$ 1,257 5		0,5	137,5	$(\text{CH}_3)_3\text{GeOREO}_3$ 1,840 100 %	
41	Mn_2O_7 0,500 2,3		$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ 2,514 10		wenige Minuten	-20 bis 0	$(\text{CH}_3)_3\text{GeOMnO}_3$ Zersetzung	
42	SO_3 0,961 12		$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ 3,017 12		wenige Minuten	0	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_2\text{SO}_2$ 3,900 100 %	
43	SO_3 1,041 13		$[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}]_4$ 1,543 13		wenige Minuten	0	$[(\text{CH}_3)_2\text{GeSO}_4]_x$ 2,400 93 %	
44	SeO_3 0,089 0,7		$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ 0,251 1		wenige Sekunden	-30 bis -15	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_2\text{SeO}_2$ 0,238 90 %	
45	CrO_3 0,100 1		$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ 0,251 1		wenige Minuten	0	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_2\text{CrO}_2$ 0,351 100 %	
46	P_2O_5 0,284 2		$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ 1,500 6		6	25-100	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{PO}$ 1,110 62 %	
47	As_2O_5 0,460 2		$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ 1,500 6		24	137,5	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{AsO}$ 0,368 18,7 %	
48	V_2O_5 0,364 2		$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ 3,000 12		48	137,5	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{VO}$ 0,751 40,1 %	
49	B_2O_3 0,139 2		$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ 1,500 6		48-60	100	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{B}$ 0,885 53,7 %	

digermoxan befreit. Der unter diesen Bedingungen zurückbleibende Ester wird dann in üblicher Weise durch Vakuumdestillation oder Vakuumsublimation gereinigt und anschliessend einer quantitativen Analyse unterworfen.

Ergebnisse: Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abschnitt B dieser Arbeit ausführlich beschrieben. Die Art und Menge des jeweils isolierten Reaktionsproduktes ist aus der letzten Spalte von Tabelle 34 zu entnehmen.

17. Umsetzungen von Methylchlorgermanen mit freien Sauerstoffsäuren

Versuche 50 bis 53

Zweck: Darstellung von Methylgermanylestern anorganischer Sauerstoffsäuren

Durchführung:

Die Reaktionen von Methylchlorgermanen mit freien Sauerstoffsäuren, die in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielen, sind in der anschliessenden Tabelle 35 zusammengestellt. Sie wurden nach dem folgenden Verfahren durchgeführt:

Die Versuchsanordnung bestand aus einem das Methylchlorgerman enthaltenden Zweihalskolben, dessen einer Schliff mit einem Rückflusskühler verbunden war und dessen zweiter Schliff den die freie Säure enthaltenden Tropftrichter trug. Dem Eindringen von Feuchtigkeit wurde durch ein auf den Rückflusskühler aufgesetztes Chlorcalciumrohr begegnet. Zur Ableitung des beim Zutropfen der Säure zum vorgelegten Methylchlorgerman freiwerdenden Chlorwasserstoffs war das Trockenrohr noch mit einem Glasrohr verbunden, welches seinerseits über der Wasseroberfläche eines Vorlagegefässes endete. Der entweichende Chlorwasserstoff wird vom Wasser absorbiert und kann als Kontrolle für das Ausmass des Reaktionsablaufes acidimetrisch titriert werden. Es erwies sich als zweckmässig, das Chlorgerman im Überschuss einzusetzen, da der entweichende Chlorwasserstoff beträchtliche Mengen davon mitreisst. Nach Ablauf der angegebenen Reaktionszeit wurde der im Reaktionsgemisch gelöst gebliebene Chlorwasserstoff sowie die Anteile an nicht umgesetztem Chlorgerman bei Zimmer-temperatur an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Sowohl im Falle der Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Chlorsulfonsäure als auch im Falle der Umsetzung von Trimethylchlorgerman bzw. Dimethyldichlorgerman mit 100proz. Schwefelsäure blieb hierbei eine schwach braun gefärbte Flüssigkeit zurück.

Ergebnisse: Das bei der Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Chlorsulfonsäure erhaltene Reaktionsprodukt stellte nahezu reines Trimethylgermanylchlorsulfonat dar. Eine Reinigung des Esters durch Destillation war nicht mög-

lich gewesen, da er sich dabei unter Abgabe von Schwefeltrioxid zersetzte (vgl. Seite 51).

Das im Falle der Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit 100proz. Schwefelsäure gewonnene Produkt enthielt neben dem gewünschten bis-Trimethylgermanylsulfat auch noch Spuren von nicht umgesetzter Schwefelsäure. Die Trennung der beiden Komponenten erfolgte durch Extraktion mit Benzol (vgl. Seite 43).

Im Falle der Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit 100proz. Schwefelsäure konnte das aus Dimethylgermanylsulfat und nicht umgesetzter Schwefelsäure bestehende Reaktionsgemisch durch Vakuumdestillation getrennt werden (vgl. Seite 47).

Die Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit freier Orthoborsäure verlief erfolglos. Die Mengen an in die Reaktion eingesetztem Trimethylchlorgerman und an Borsäure konnten quantitativ und unverändert zurückerhalten werden (vgl. Seite 91).

Tabelle 35: Umsetzungen von Methylchlorgermanen mit freien Säuren

Versuch	Säure (Formel)		Methylchlorgerman (Formel)		Reakt. - zeit Stdn.	Reakt. - temp. °C	Produkt (Formel)	
	g	mMol	g	mMol			g	% d. Th.
50	H_2SO_4		$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$		6	96,5	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_2\text{SO}_2$	
	0,687	7	3,062	20			2,516	95
51	H_2SO_4		$(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$		6	119	$[(\text{CH}_3)_2\text{GeSO}_4]_x$	
	1,962	20	4,339	25			2,860	72
52	HSO_3Cl		$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$		6	60	$(\text{CH}_3)_3\text{GeOSO}_2\text{Cl}$	
	1,165	10	4,595	30			2,330	100
53	H_3BO_3		$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$		7	96,5	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{B}$	
	0,433	7	3,216	21			keine Reaktion	

18. Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit Oxychloriden

a. Hexamethyldigermoxan und Phosphoroxychlorid

Versuch 54

Zweck: Darstellung von Trimethylgermanyl-dichlorophosphat durch Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Phosphoroxychlorid im Molverhältnis 1:1.

Durchführung:

Die in die Reaktion eingesetzten Mengen an Hexamethyldigermoxan und Phosphoroxychlorid sind aus Tabelle 36 zu entnehmen. Die apparative Versuchsanordnung bestand aus einem Zweihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter versehen war. Auf das obere Ende des Kühlers war ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt um das Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden. Zur Durchmischung diente ein Magnetrührer.

Zu dem im Reaktionskolben befindlichem Hexamethyldigermoxan, das zu Beginn der Umsetzung auf 100°C erhitzt wurde, tropfte man unter intensivem Rühren die äquimolare Menge an Phosphoroxychlorid. Das dabei durch sofortige Reaktion der beiden Komponenten entstandene Trimethylchlorgerman begann bei 96,5°C am Rückfluss zu kochen. Nach einer Reaktionszeit von einer halben Stunde wurde der Kühler durch eine Destillationsapparatur ersetzt und das Trimethylchlorgerman abdestilliert und gewogen.

Ergebnis: Das aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte Trimethylchlorgerman entsprach in seiner Menge bezogen auf eingesetztes Hexamethyldigermoxan einer Ausbeute von 190 %. Die Menge des Trimethylchlorgermans sowie die Phosphoranalyse der bei der Destillation im Kolben zurückgebliebenen zähen, milchigtrüben Flüssigkeit waren der Beweis dafür, dass die Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Phosphoroxychlorid unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht auf der Stufe des Trimethylgermanyl-dichlorophosphats stehen bleibt, sondern gleich zu dessen Zersetzungsprodukten, zu polymerer Metachlorphosphorsäure und Trimethylchlorgerman führt.

Versuch 55

Zweck: Darstellung von Trimethylgermanyl-dichlorophosphat durch Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Phosphoroxychlorid im Molverhältnis 1:1

Durchführung:

Die in Versuch 55 zum Einsatz gekommenen Mengen der beiden Reaktionskompo-

nenten sind aus Tabelle 36 zu entnehmen. Die apparative Anordnung entsprach vollkommen der in Versuch 54 beschriebenen. Die Versuchsdurchführung wurde jedoch gegenüber Versuch 54 dahingehend abgeändert, dass man das Hexamethyldigermoxan mit flüssiger Luft ausfror, die entsprechende stöchiometrische Menge an Phosphoroxychlorid aufkondensierte und die beiden Reaktionskomponenten unter intensivem Rühren langsam auf Zimmertemperatur auftauen liess. Dabei war neben der Bildung von Trimethylchlorgerman auch die Abscheidung weisser Kristalle zu beobachten gewesen. Das Trimethylchlorgerman wurde nun nicht wie in Versuch 51 bei Normaldruck und 96,5°C abdestilliert sondern es wurde bei Zimmertemperatur (ca. 20°-25°C) unter einem Druck von 1 Torr in eine mit flüssiger Luft gekühlte Wägefalle gezogen.

Ergebnis: Die Menge des abgezogenen Trimethylchlorgermans entsprach bezogen auf eingesetztes Hexamethyldigermoxan einer Ausbeute von 97 %. Die zurückgebliebenen Kristalle, die sich auf Grund quantitativer Chlor- und Phosphorbestimmungen als rohes Trimethylgermanyl-dichlorophosphat erwiesen, entsprachen mengenmässig einem quantitativen Reaktionsablauf. Die Reinigung des Esters erfolgte durch Vakuumsublimation. Die Reinausbeute betrug 94 % d. Th.

b. Hexamethyldigermoxan und Pyrophosphorylchlorid

Versuch 56

Zweck: Darstellung von Trimethylgermanyl-dichlorophosphat

Durchführung:

Die in diesem Versuch zum Einsatz gekommenen Mengen der beiden Reaktionskomponenten sind aus Tabelle 36 zu entnehmen.

Die Versuchsanordnung bestand aus einem Zweihalskolben, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen war. Ein am Kühler angebrachtes Chlorcalciumrohr verhinderte das Eindringen von Feuchtigkeit. Ein Magnetrührer sorgte für gute Durchmischung.

Zu dem im Reaktionskolben vorgelegten Hexamethyldigermoxan wurde unter Rühren und bei Zimmertemperatur die entsprechende stöchiometrische Menge an Pyrophosphorylchlorid zugetropft. Die Reaktion verlief schwach exotherm.

Ergebnis: Nach Zugabe allen Pyrophosphorylchlorids war der Kolbeninhalt zu einer weissen Kristallmasse erstarrt, rohes Trimethylgermanyl-dichlorophosphat. Durch Sublimation im Vakuum konnte das Rohprodukt gereinigt werden. Die Ausbeute war quantitativ.

c. Hexamethyldigermoxan und Vanadinoxychlorid

Versuch 57

Zweck: Darstellung von Trimethylgermanyl-dichlorovanadat.

Durchführung:

Die zur Reaktion herangezogenen Mengen an Hexamethyldigermoxan und Vanadinoxychlorid sind aus Tabelle 36 zu entnehmen. Beide Reaktionskomponenten wurden in einer durch ein Chlorcalciumrohr gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützten Falle durch Kühlung mit flüssiger Luft ausgefroren. Beim langsamen Auftauen des Falleninhaltes bis auf 0°C war zwischenzeitlich bei -61°C die Abscheidung roter Kristalle zu beobachten gewesen. Bis jedoch die zur Entfernung von Trimethylchlorgerman nötige Temperatur von 0°C erreicht war, waren diese Kristalle zu einer schwarzbraunen amorphen Masse zerfallen.

Ergebnis: Das bei 0°C unter einem Druck von 1 Torr abgezogene Trimethylchlorgerman entsprach einer Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Hexamethyldigermoxan, von 178 %. Das nach Abzug des Chlorgermans verbliebene polymere und dunkel gefärbte Produkt erwies sich auf Grund quantitativer Vanadinanalysen und Chloranalysen als polymere Meta-chlorvanadinsäure.

19. Hexamethyldigermoxan und Schwefelsäure

Versuch 58

Zweck: Darstellung von bis-Trimethylgermanylsulfat

Durchführung:

In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenem 5 ml-Zweihalskolben wurden 0,98 g (10 mMol) 100proz. Schwefelsäure vorgelegt und unter Eiskühlung und intensivem Rühren 2,3 g (15 mMol) Hexamethyldigermoxan zuge- tropft. Ein auf dem Tropftrichter aufgesetztes Chlorcalciumrohr verhinderte, dass ausser dem bei der Reaktion entstehenden Wasser noch Feuchtigkeit von aussen eindrang.

Ergebnis: Die beim Zutropfen des Hexamethyldigermoxans an der Eintropfstelle sich bildenden Kristalle, die sich anfänglich im Überschuss der Schwefelsäure lösten, fielen gegen Ende der Reaktion wieder aus. Sie wurden bei 30°C/1 von entstandenem Wasser und überschüssigem Germoxan befreit und anschliessend 125-140°C/1 Torr sublimiert. Das erhaltene Sublimat bestand aus reinstem bis-Trimethylgermanylsulfat.

Tabelle 36: Ansätze zu Reaktionen von Hexamethyldigermoxan mit Oxychloriden

Versuch	Oxychlorid (Formel) g mMol	Hexamethyldigermoxan (CH ₃) ₃ GeOGe(CH ₃) ₃ g mMol	Reakt. - zeit Stdn.	Reakt. - temp. °C	Produkte (Formel) g % d. Th.	g % d. Th.
54	POCl ₃ 0,767 5	1,257 5	0,5	96,5		(CH ₃) ₃ GeCl 1,455 190
55	POCl ₃ 0,306 2	0,503 2	wenige Minuten	-194 → 25	(CH ₃) ₃ GeOPOCl ₂ 0,470 93,94	(CH ₃) ₃ GeCl 0,297 97
56	P ₂ O ₃ Cl ₄ 0,201 0,8	0,201 0,8	wenige Minuten	0	(CH ₃) ₃ GeOPOCl ₂ 0,402 100	
57	VOCl ₃ 0,867 5	1,257 5	wenige Minuten	-194 → 0		(CH ₃) ₃ GeCl 1,363 178

20. Triméthylchlorgerman und Schwefeltrioxid

Versuch 59

Zweck: Darstellung von Trimethylgermanyl-chlorsulfonat

Durchführung:

Die Versuchsanordnung bestand aus einem 10 ml-Zweihalskolben dessen einer Schliff einen mit einem CaCl_2 -Rohr versehenen Rückflusskühler trug und auf dessen zweiten Schliff ein Tropftrichter aufgesetzt war.

Zu 1,6 g (20 mmol) im Reaktionskolben vorgelegtem Schwefeltrioxid wurden unter Rühren bei 0°C 5,36 g (35 mmol) Trimethylchlorgerman langsam zuge-
tropft.

Ergebnis: Die nach Ablauf der schwach exothermen Reaktion erhaltene hellbraun gefärbte Lösung wurde bei $40^\circ\text{C}/12$ Torr vom überschüssigen Trimethylchlorgerman befreit und anschliessend analysiert. Die Analysenwerte wiesen das Produkt als geringfügig verunreinigtes Trimethylgermanyl-chlorsulfonat aus. Beim Versuch der destillativen Reinigung des Esters zerfiel dieser jedoch zum grossen Teil wieder rückläufig in Trimethylchlorgerman und Schwefeltrioxid.

F. Zusammenfassung

Es war der Zweck vorliegender Arbeit, die bisher nur äusserst lückenhaften Kenntnisse über anorganische Derivate von Methylgermanolen, insbesondere über Methylgermanylester anorganischer Sauerstoffsäuren zu erweitern.

Über Vertreter der Verbindungsgruppe der Methylgermanole war bisher noch nichts bekannt geworden. Auch unsere Versuche zur Isolierung von Trimethylgermanol verliefen erfolglos. In verdünnten wässrigen Lösungen konnte jedoch die Existenz dieser Verbindung nachgewiesen werden. Hexamethyldigermoxan löst sich im Gegensatz zum analogen Hexamethyldisiloxan im Überschuss von Wasser rasch und vollständig auf. Wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an solchen wässrigen Lösungen eindeutig zeigten, handelt es sich dabei nicht um einen rein physikalischen Lösungsvorgang; Hexamethyldigermoxan wird vielmehr quantitativ unter Bildung von wasserlöslichem Trimethylgermanol hydrolytisch aufgespalten:

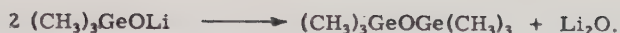


Alle Versuche, Trimethylgermanol durch Extraktion solcher wässrigen Lösungen mit inerten organischen Lösungsmitteln zu isolieren, verliefen erfolglos. An seiner Stelle wurde in jedem Fall das in die Reaktion eingesetzte und in Umkehrung obiger Gleichung durch intermolekulare Wasserabspaltung aus Trimethylgermanol entstehende Hexamethyldigermoxan zurückerhalten. Auch durch schonende alkalische Hydrolyse von Trimethylfluorgerman mit In Natronlauge war Trimethylgermanol nicht zugänglich. Dabei entstand wieder nur als intermolekulares Kondensationsprodukt Hexamethyldigermoxan.

Erfolgreich waren dagegen unsere Bemühungen um die Darstellung des ersten Vertreters der Verbindungsklasse der Alkalimethylgermanolate. Durch Einwirkung von Lithiummethyl auf Hexamethyldigermoxan war es gelungen, Lithium-trimethylgermanolat in hohen Ausbeuten zu gewinnen:



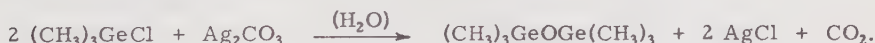
Die Verbindung besitzt eine auffallend hohe Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln wie etwa Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther. Bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei der zur Vakuumsublimation nötigen Temperatur von 215-235°C/1 Torr, zerfällt das Germanolat zum grossen Teil in Hexamethyldigermoxan und Lithiumoxyd:



Die chemische Reaktionsfähigkeit des Lithium-trimethylgermanolats wurde an Hand der Umsetzungen mit Trimethylchlorsilan und Trimethylchlorgerman untersucht. Entsprechend den folgenden Gleichungen kommt es dabei unter Abscheidung von Lithiumchlorid in quantitativer Ausbeute zur Bildung von Hexamethylgermanosiloxan bzw. Hexamethyldigermoxan:



Im Hinblick auf die Verwendung von Hexamethyldigermoxan als reaktives Ausgangsmaterial sowohl für die Darstellung von Lithium-trimethylgermanolat als auch für die Synthese einer grossen Zahl von bisher unbekannten Trimethylgermanyloestern anorganischer Sauerstoffsäuren erschien die Ausarbeitung eines präparativ wertvollen Verfahrens zur Darstellung dieses Methylgermoxans besonders wichtig. Die Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silbercarbonat erwies sich dazu als besonders geeignet. Bei Zugabe katalytischer Spuren Wasser zu dem Gemisch der beiden Reaktionskomponenten entsteht Hexamethyldigermoxan in quantitativer Ausbeute:



Hexamethyldigermoxan kann ebenfalls, wenn auch in niedrigeren Ausbeuten, durch alkalische Hydrolyse von Trimethylhalogengermanen erhalten werden:



Die Schlüsselstellung bei der Darstellung aller in dieser Arbeit beschriebenen Methylgermanyloverbindungen nahmen jedoch Trimethylchlorgerman und Dimethyldichlorgerman ein. Die Darstellung von Dimethyldichlorgerman erfolgt am besten auf dem direkten Wege durch Einwirkung von Methylchlorid auf elementares Germanium bei Temperaturen von 360–400°C und unter Zusatz von Kupfer als Katalysator:



Die präparative Darstellung von Trimethylchlorgerman wurde nach vier verschiedenen Methoden versucht:

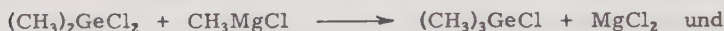
1. durch Umsetzung von Germaniumtetrachlorid mit Methylmagnesiumjodid



2. durch intermolekulare Umlagerung von Germaniumtetrachlorid mit Tetramethylgerman,



3. durch Methylierung von Dimethyldichlorgerman mit Methylmagnesiumchlorid,



4. durch Einwirkung von Lithiummethyl auf Dimethyldichlorgerman,



Während nach den beiden ersten Verfahren kein Trimethylchlorgerman zu isolieren war, lieferten die beiden letztgenannten Methoden ein Azeotrop von Trimethylchlorgerman (97 %) mit dem als Lösungsmittel verwendeten Diäthyläther (3 %). Fraktionierung dieses Gemisches in einer Drehbandkolonne höchster Trennschärfe und anschliessende präparative Gaschromatographie führten zu wirklich reinem Trimethylchlorgerman. Der Diäthyläther lässt sich auch mit Aluminiumchlorid entfernen. An den hochgereinigten Produkten wurden die physikalischen Daten neu bestimmt. Die gefundenen Daten zeigten gegenüber den in der Literatur angegebenen Werten gewisse Abweichungen.

Im folgenden Teil der Arbeit wird über die neugewonnenen experimentellen Ergebnisse auf dem Gebiet der Methylgermanyylester anorganischer Sauerstoffsäuren berichtet.

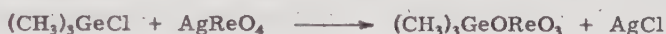
Von den Sauerstoffsäuren der Elemente der siebten Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems konnten erstmals die Trimethylgermanyylester der Perchlorsäure und der Perrheniumsäure dargestellt werden, während die Versuche zur Darstellung eines Trimethylgermanylderjodats, eines Trimethylgermanylderpermanganats und eines Dimethylgermanylderbis-perrhenats ohne Erfolg blieben.

Trimethylgermanylperchlorat entsteht bei der Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silberperchlorat in quantitativer Ausbeute:

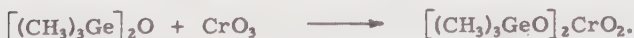


Die Verbindung ist erstaunlich stabil und kann bei 92°C/12 Torr unzersetzt destilliert werden.

Trimethylgermanylperrhenat wird sowohl durch Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silberperrhenat als auch durch Einwirkung von Rheniumheptoxyd auf Hexamethyldigermoxan in hohen Ausbeuten zugänglich:



Die Versuche zur Darstellung von Trimethylgermanylestern der Sauerstoffsäuren der Elemente der sechsten Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems hatten die Isolierung von Trimethylgermanylsulfat, -selenat und -chromat zur Folge. Diese Ester konnten sowohl aus Trimethylchlorgerman und dem der Säure entsprechenden jeweiligen Silbersalz als auch durch Einlagerung der sich von den Säuren ableitenden Anhydride in Hexamethyldigermoxan gewonnen werden:



Trimethylgermanylsulfat entsteht auch noch in sehr guten Ausbeuten bei der Einwirkung von 100proz. Schwefelsäure auf überschüssiges Trimethylchlorgerman bzw. Hexamethyldigermoxan:



Die Bildung des Schwefelsäureesters des Dimethylgermandiols kann durch Reaktion von Dimethyldichlorgerman mit 100proz. Schwefelsäure sowie durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Octamethyl-tetracyclogermoxan erreicht werden:



Dimethylgermany lsulfat ist eine weisse kristalline Verbindung, die in einem Temperaturbereich von 230–250°C/H.V. unzersetzt sublimiert. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, die auf den Polymerisationsgrad des Esters hätte Rückschlüsse ziehen lassen, war nicht durchführbar, da das durch Sublimation gereinigte Produkt in inerten organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Diäthyläther und Cyclohexan völlig unlöslich ist und sich beim Schmelzen mit Campher oder Naphtalin sulfurierend zersetzt.

Auch das durch heterogene Reaktion von Dimethyldichlorgerman mit Silbersulfat bei Verwendung von THF als Lösungsmittel in 5–10proz. Ausbeute entstehende Dimethylgermany lsulfat weist dieselben ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften auf:



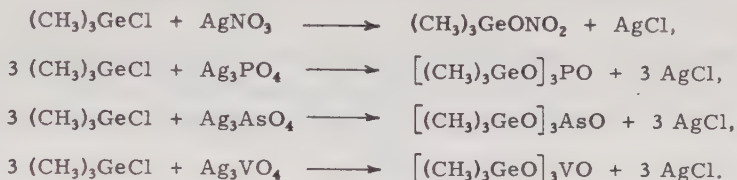
Die Reaktionen von Trimethylchlorgerman mit Chlorsulfonsäure bzw. mit Schwefeltrioxyd verliefen unter Bildung des Chlorsulfonsäuretrimethylgermany lesters:



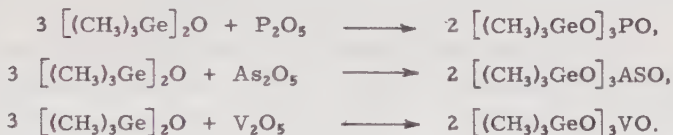
Trimethylgermany lchlorsulfonat ist eine unter Normalbedingungen und bei gleichzeitigem Ausschluss von Feuchtigkeit stabile Substanz. Bei der Vakuumdestillation der Verbindung tritt jedoch weitgehender Zerfall in Trimethylchlorgerman und Schwefeltrioxyd ein.

Bei den Untersuchungen über Trimethylgermany lester von Sauerstoffsäuren der Elemente der fünften Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems befassten wir uns vornehmlich mit den Möglichkeiten zur Darstellung von Trimethylgermany lnitrat, -orthophosphat, -orthoarsenat und -orthovanadat. Als beste Methode erwies sich auch hier wieder die Umsetzung von Trimethylchlor-

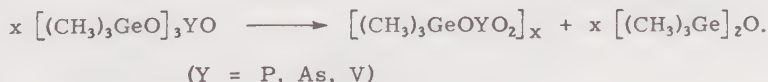
german mit dem Silbersalz der den genannten Estern zugrunde liegenden Sauerstoffsäuren. Die folgenden Gleichungen geben den Reaktionsablauf wieder:



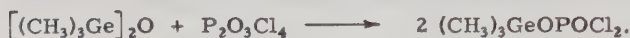
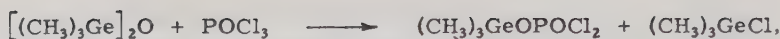
Die drei letztgenannten Orthosäureester erhält man ebenfalls, wenn auch in niedrigeren Ausbeuten, durch Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Phosphor-, Arsen- und Vanadinpentoxyd:



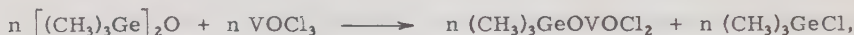
Die thermische Stabilität dieser Orthosäureester nimmt beim Übergang von Trimethylgermanylphosphat über das Trimethylgermanylarsenat zum Trimethylgermanylvanadat stark ab. Während sich der Orthophosphorsäureester bei der Vakuumdestillation nur in einem Ausmass von maximal 5-10 % unter Abgabe von Hexamethyldigermoxan zu polymerem Trimethylgermanyl-metaphosphat zersetzt, zerfallen bei der Destillation des analogen Orthoarsensäureesters bereits 15-25 % der Verbindung unter Bildung kondensierter Metaarsensäure-trimethylgermanylester. Das Trimethylgermanyl-orthovanadat lässt sich schliesslich überhaupt nicht mehr destillieren. Es zerfällt beim Erhitzen im Vakuum quantitativ zu Hexamethyldigermoxan und Trimethylgermanylmetavanadat:



In der Absicht, Trimethylgermanyl-dichlorophosphat sowie Trimethylgermanyl-dichlorovanadat darzustellen, wurde das Verhalten von Pyrophosphorylchlorid sowie von Phosphor- bzw. Vanadinoxylchlorid gegenüber Hexamethyldigermoxan untersucht. Es zeigte sich, dass Pyrophosphorylchlorid und Phosphoroxylchlorid bei geeigneten Reaktionsbedingungen mit Hexamethyldigermoxan quantitativ unter Bildung von Trimethylgermanyl-dichlorophosphat reagieren;



Die Umsetzung von Vanadinoxchlorid mit Hexamethyldigermoxan blieb dagegen nicht auf der Stufe des Trimethylgermanyl-dichlorovanadats stehen, sondern führte unter Abspaltung eines zweiten Mols Trimethylchlorgerman zu polymerer Chlormetavanadinsäure:



Die Versuche, durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silbercarbonat Trimethylgermanylcarbonat zu erhalten, waren erfolglos. Die beiden Komponenten reagierten bei Verwendung von Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther als Lösungsmittel weder bei Zimmertemperatur noch bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels miteinander.

Von den Elementen der dritten Gruppe des Periodensystems ist allein das Bor noch zur Bildung von Sauerstoffsäuren befähigt. Der Orthoborsäureester des Trimethylgermanols konnte aus Hexamethyldigermoxan und Bortrioxyd dargestellt werden:



Die thermische Stabilität dieses Esters erwies sich als nur sehr begrenzt. Bei der Destillation der Verbindung im Wasserstrahlvakuum bei 78-79°C/12 Torr kommt es zur Abscheidung von niedermolekularem, kristallinen Trimethylgermanylmetaborat:



G. Literaturverzeichnis

1. D. Mendelejeff, 3, 52 (1871)
2. C. Winkler, J. prakt. Chem. (2), 36, 177 (1887)
3. O.H. Johnson, Chem. Rev. 48, 259 (1951)
4. a) E.G. Rochow, "Einführung in die Chemie der Silicone"
Verlag Chemie 1952
b) W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone",
Verlag Chemie, 1960
c) C. Eaborn, "Organosilicon Compounds", Butterworth Scientific
Publications, London, 1960
5. F. Rijkens, "Organogermanium Compounds", Institute f. Org. Chem.
T. N. O., Utrecht, Holland, Germanium Research Committee,
November 1960
6. H.H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 75, 814 (1953)
7. R. O. Sauer, J. Am. chem. Soc. 66, 1707 (1944)
8. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza u. F. C. Whitmore, J. Am. chem. Soc.
68, 2282 (1946)
9. L. H. Sommer, L. Q. Green u. F. C. Whitmore, J. Am. chem. Soc. 71, 3253
(1949)
10. M. F. Shostakowskij, I. A. Shikhiev, D. A. Kochkin u. V. I. Belyaev,
Zhur. Obshchej Khim. 24, 2202 (1954); Chem. Abstr. 50, 162c (1956)
11. E. L. Holland-Merten, H. Reuther, S. Slinwinski, Chem. Techn. (Berlin)
5, 301 (1953)
12. R. C. Osthoff, W. T. Grubb, Ch. A. Burkhard, J. Am. chem. Soc. 75, 2227
(1953)
13. S. W. Kantor, J. Am. chem. Soc. 75, 2712 (1953)
14. M. P. Brown u. E. G. Rochow, J. Am. chem. Soc. 82, 4166 (1960)
15. M. Schmidt u. I. Ruidisch, Z. f. anorg. u. allg. Chem., im Druck
16. Diplomarbeit I. Ruidisch, Universität München 1960
17. C. A. Kraus u. E. A. Flood, J. Am. chem. Soc. 54, 1635 (1932)
18. H. H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 73, 5439 (1951)
19. H. H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 73, 5440 (1951)
20. H. H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 73, 5800 (1951)
21. E. G. Rochow, J. Am. chem. Soc. 70, 1801 (1948)
22. E. A. Flood, J. Am. chem. Soc. 54, 1663 (1932)
23. H. H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 72, 193 (1950)
24. L. Horvitz u. E. A. Flood, J. Am. chem. Soc. 55, 5055 (1933)
25. R. C. West, J. Am. chem. Soc. 74, 4363 (1952)
26. R. C. West, J. Am. chem. Soc. 75, 6080 (1953)

27. C. E. Trautman u. H. A. Ambrose, Chem. Abstr. 42, 2760 (1948);
U.S. Pat. 2.416.360, Feb. 25 (1947)
28. H. H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 74, 2370 (1952)
29. E. A. Flood, J. Am. chem. Soc. 55, 4935 (1933)
30. O. H. Johnson u. L. V. Jones, J. org. Chem. 17, 1172 (1952)
31. L. V. Jones, Dissertation Abstr. 13, 308 (1953)
32. R. C. West, J. Am. chem. Soc. 82, 6269 (1960)
33. H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Chem. Ber. 94, 1138 (1961)
34. L. M. Dennis u. W. I. Patnode, J. Am. chem. Soc. 52, 2779 (1930)
35. B. M. Gladshtein, V. V. Rode u. L. Z. Soborovskii Zhur Obshechi Khim
29, 2155 (1959), Chem. Abstr. 54, 9736 c (1960)
36. C. Eaborn u. K. C. Pande, J. Chem. Soc. 1960, 1566
37. M. Lesbre u. P. Mazerolles, Compt. rend. 246, 1708 (1958)
38. P. Mazerolles, Dissertation Toulouse 1959
39. E. G. Rochow, J. Am. chem. Soc. 70, 436 (1948)
40. R. Fuchs u. H. Gilman, J. Org. Chem. 23, 911 (1958)
41. E. G. Rochow, J. Am. chem. Soc. 69, 1729 (1947)
42. E. G. Rochow, J. Am. chem. Soc. 72, 198 (1950)
43. E. G. Rochow, R. Didtschenko u. R. C. West, J. Am. chem. Soc. 73,
5486 (1951)
44. V. A. Ponomarenko, G. Ya. Vzenkova, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.; Otdel.
Khim. Nauk 1957, 944; Chem. Abstr. 52, 4473 c (1958)
45. A. D. Petrov, V. F. Mironov u. I. E. Dolgii, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.;
Otdel. Khim. Nauk, 1956, 1146; Chem. Abstr. 51, 4938 b (1957)
46. D. Seyfert u. N. Kahlen, J. Org. Chem. 25, 809 (1960)
47. R. C. West, R. O. Whipple u. H. R. Hunt, J. Am. chem. Soc. 76, 310 (1954)
48. Brit. Thomson-Houston Co. Ltd., Chem. Abstr. 46, 4561 b (1952)
49. E. A. Flood, U. L. Godfrey u. L. S. Foster, Inorg. Syntheses 3, 64 (1950)
50. L. M. Dennis u. F. E. Hance, J. phys. Chem. 30, 1055 (1926)
51. K. A. Kozeschkow, Ber. 62, 996 (1929)
52. K. A. Kozeschkow, Ber. 66, 1661 (1933)
53. R. Schwarz u. M. Lewinson, Ber. 64, 2352 (1931)
54. O. H. Johnson u. W. H. Nebergall, J. Am. chem. Soc. 71, 1720 (1949)
55. O. H. Johnson u. D. M. Harris, J. Am. chem. Soc. 72, 5566 (1950)
56. K. Ziegler, K. Nagel u. M. Patheiger, Z. anorg. Chem. 282, 345 (1955)
57. K. Ziegler u. H. Colonius, Ann. 479, 135 (1930)
58. O. H. Johnson u. H. E. Fritz, J. Am. chem. Soc. 75, 718 (1953)
59. E. W. Abel, J. chem. Soc. (London) 1958, 3746

60. D. C. Bradley, L. Kay u. W. Wardlaw, Chem. and Ind. 1953, 746
61. D. C. Bradley, L. Kay u. W. Wardlaw, J. chem. Soc. (London) 1956 4916
62. D. C. Bradley, L. Kay, I. D. Swanwick u. W. Wardlaw, J. chem. Soc. (London) 1958 (3656)
63. R. Schwarz u. K. G. Knauff, Z. anorg. allgem. Chemie 275, 193 (1954)
64. H. H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 74, 2371 (1952)
65. H. H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 73, 5798 (1951)
66. H. H. Anderson, J. Org. Chem. 20, 536 (1955)
67. H. H. Anderson, J. Org. Chem. 20, 900 (1955)
68. H. H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 79, 326 (1957)
69. H. H. Anderson, J. Am. chem. Soc. 78, 1692 (1956)
70. E. G. Rochow u. A. L. Allred, J. Am. chem. Soc. 77, 4489 (1955)
71. E. A. Hill, J. Am. chem. Soc. 43, 256 (1921)
72. H. Schmidbaur, Dissertation, Universität München, 1960
73. M. G. Voronkov, V. A. Kolesova u. V. N. Zgonnik, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk 1363 (1957); Chem. Abstr. 52, 7128 (1958)
74. U. Wannagat, F. Brandmair, W. Liehr u. H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. 302, 185 (1959)
75. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 92, 2667 (1959)
76. W. Noddack u. I. Noddack, Z. anorg. allg. Chem. 181, 25 (1929)
77. W. Noddack u. I. Noddack, Naturwiss. 17, 93 (1929)
78. W. Noddack u. I. Noddack, Z. anorg. allg. Chem. 181, 1 (1929)
79. W. Noddack u. I. Noddack, Z. anorg. allg. Chem. 215, 129 (1933)
80. Inorg. Synth. III, 188-190 (1950)
81. O. Tomicek u. F. Tomicek, Trans. Amer. elektrochem. Soc. 76, 105 (1939)
82. W. Geilmann u. A. Voigt, Z. anorg. allg. Chem. 193, 312 (1930)
83. H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Chem. Ber. im Druck
84. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 93, 878 (1960)
85. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 704 (1958)
86. E. W. Abel, Z. Naturforschung 15 b, 57 (1960)
87. F. Vögeli, Lieb. Ann. 69, 190 (1849)
88. R. O. Sauer, J. Am. chem. Soc. 66, 1707 (1944)
89. M. G. Voronkov, Zhur. Obshchej Khim. 25, 469 (1955); J. Gen. Chem. U. S. S. R. 25, 437 (1955); Chem. Abstr. 50, 2418 (1956)
90. M. G. Voronkov u. V. N. Zgonnik, Zhur. Obshchej Khim. 27, 1483 (1957) Chem. Abstr. 52, 3669 (1958)
91. M. G. Voronkov u. Y. I. Skorik, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 119 (1958); Chem. Abstr. 52, 11735 (1958)

92. R. Abegg. Handb. d. anorg. Chem. II, 1, Seite 723
93. L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital. 80, 527 (1950)
94. W. Gerrard, I. Fertig u. H. Herbst, J. chem. Soc. (London) 1957, 1488
95. M. Schmidt, H. Schmidbaur u. Annemarie Binger, Chem. Ber. 93, 872 (1960)
96. H. Grunze u. E. Thilo, Angew. Chem. 70, 73 (1958)
97. H. Grunze, Ref. -Band d. XVI. Intern. Kongr. f. R. u. Angew. Chem. Paris, Juli 1957, S. 50
98. H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 296, 63 (1958)
99. P. C. Crofts, I. M. Downie, R. B. Heslop, J. chem. Soc. (London) 1960, 3673
100. M. Schmidt, H. Schmidbaur u. Ingeborg Ruidisch, Angew. Chem. im Druck
101. M. Schmidt, Ingeborg Ruidisch u. H. Schmidbaur, Chem. Ber., im Druck
102. J. M. Crafts, Lieb. Ann. Suppl. 5, 218 (1867)
103. J. M. Crafts, Bull. Soc. chim. (2), 14, 99 (1870)
104. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 553 (1959)
105. N. Kühn, Z. Pharm. 1857, 24
106. R. Abegg. Handb. d. anorg. Chem. II, 1, Seite 724
107. H. Lux, Prakt. d. quant. Analyse, München, Verlag J. F. Bergman, (1949)
108. W. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem. 82, 117 (1913)
109. K. F. Jahr, Z. Naturf. 14b, 468 (1959)
110. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 220 (1959)
111. M. G. Voronkov u. Y. Skorik, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 119 (1958); Chem. Abstr. 52, 11735 (1958)
112. M. G. Voronkov u. Y. Skorik, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 503 (1958); Chem. Abstr. 52, 17093 (1958)
113. D. C. Bradley, I. M. Thomas, J. chem. Soc. (London) 1959, 3404
114. N. Roscoe, J. chem. Soc. (London) 1871, 24, 23; Lieb. Ann. 8, 95
115. H. T. Britton u. R. A. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1930, 23, 28; J. chem. Soc. (London) 1933, 516
116. G. Ingram, Anal. Chim. Acta 3, 137 (1949)
117. Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chem. II. Bd., Wien 1949
118. G. Hecht, Z. anorg. allg. Chem. 254, 5554 (1951)
119. E. Krause u. A. v. Grosse, "Die Chemie d. metallorganischen Verbindungen", Borntraeger, Berlin 1937
120. E. G. Rochow, D. T. Hurd u. R. N. Lewis, "The Chemistry of Organo-metallic Compounds", New York, John Wiley u. Sons
121. E. Wiberg u. U. Krücker, Z. f. Naturf. 8b, 608 (1953)
122. M. G. Voronkov, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. 27, 1476 u. 1483 (1957) Zentralbl. 1958, 8603

123. E. W. Abel u. Apar. Singh, J. chem. Soc. (London) 1959, 690
124. B. N. Dolgow, Y. J. Khudolin u. N. P. Kharitonov, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 122, 607 (1958)
125. Siehe Handbücher der anorganischen Chemie
126. G. Brauer, "Handbuch der präp. anorg. Chemie", Seite 1091
127. R. Abegg, "Handbuch der anorg. Chemie", Seite 724
128. G. Brauer, "Handbuch der präp. anorg. Chemie", Seite 1089
129. G. Brauer, "Handbuch der präp. anorg. Chemie", Seite 778
130. J. H. Lengel u. V. H. Dibeler, J. Am. chem. Soc. 74, 2683 (1952)
131. D. L. Tabbern, W. R. Orndorff u. L. M. Dennis, J. Am. chem. Soc. 47, 2039 (1925)
132. W. Pugh u. I. S. Thomas, J. Chem. Soc. (London) 1926, 1052
133. C. W. Young, I. S. Kohler u. D. S. Kinney, J. Am. chem. Soc. 69, 1410 (1947)
134. L. Kaplan u. K. W. Wilzbach, J. Am. chem. Soc. 77, 1297 (1955)
135. C. G. Swain, J. Am. chem. Soc. 72, 4578 (1950)
136. C. G. Swain, R. M. Esteve u. R. H. Jones, J. Am. chem. Soc. 71, 965 (1949)
137. A. D. Allen, J. C. Charlton, C. Eaborn u. G. Modena, J. chem. Soc. (London) 1957, 3668, 3671
138. H. Gilman u. G. E. Dunn, J. Am. chem. Soc. 73, 3404 (1951)
139. H. Gilman u. S. P. Massie, J. Am. chem. Soc. 68, 1128 (1946)
140. F. P. Price, J. Am. chem. Soc. 69, 2600 (1947)
141. H. Gilman, A. G. Brook u. L. S. Miller, J. Am. chem. Soc. 75, 4531 (1953)
142. C. R. Hauser u. C. R. Hance, J. Am. chem. Soc. 73, 5846 (1951)
143. L. H. Sommer, J. Am. chem. Soc. 79, 1008 (1957); 79, 3295 (1957); 81, 251 (1959); 81, 1013 (1959)
144. L. H. Sommer, Meet. Am. chem. Soc., April 1959, 22M/24M, Nr. 62/63; Angew. Chem. 71, 532 (1959)
145. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press Ithaca, N. Y. (1948), Seite 64.
146. R. T. Sanderson, J. Am. chem. Soc. 74, 4792 (1952)
147. R. T. Sanderson, J. chem. Phys. 23, 2467 (1955)
148. W. Gordy, Discussions Faraday Soc. 19, 14 (1955)
149. A. H. Cowley, F. Fairbrother u. N. Scott, J. chem. Soc. (London) 1959, 717
150. A. L. Allred u. E. G. Rochow, J. Inorg. Nuclear Chem. 5, 269 (1958)
151. M. A. Fineman u. R. Dagnault, J. Inorg. Nuclear Chem. 10, 205 (1959)

Lebenslauf

Am 22.9.1936 wurde ich, Ingeborg Ruidisch, als Tochter des Bundesbahndirektors Johann Ruidisch und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Sauer, in München geboren.

Von 1942 bis 1943 besuchte ich die Volksschule an der Herrnstrasse in München und anschliessend die Volksschule in Murnau. Im Jahre 1945 trat ich dort in die Oberrealschule für Mädchen ein, wechselte 1950 in die Münchner Luisenoberrealschule über und erhielt an dieser Schule 1954 das Reifezeugnis. Noch im Herbst des gleichen Jahres begann ich mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Ludwig-Maximilians-Universität München, wo ich im Mai 1957 das Diplomchemiker-Vorexamen, im April 1959 das Diplomchemiker-Hauptexamen ablegte. In den beiden folgenden Jahren führte ich unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt meine Diplom- und Doktorarbeit durch.

